

COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA DE BAIXA VISCOSIDADE REFORÇADOS
COM FIBRAS NATURAIS DE ORIGEM VEGETAL



FEUP

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**COMPÓSITOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA DE BAIXA VISCOSIDADE
REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS DE ORIGEM VEGETAL**

Por:

Cristina Maria Nogueira Romão

Tese de Programa Doutoral em Engenharia Mecânica

Submetida ao Departamento de Engenharia Mecânica

Orientação:

José Luís Soares Esteves

Coorientação:

Celeste Margarida Correia Pereira

PORTO

2012

Este trabalho teve o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e a Tecnologia através de uma bolsa individual de doutoramento (referência SFRH/BD/40522/2007) no âmbito do QREN - POPH - Tipologia 4.1 - Formação Avançada (comparticipado pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MEC).



AGRADECIMENTOS

Este espaço é dedicado a todas as pessoas e instituições que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho de investigação se tornasse uma realidade.

Em primeiro lugar dirijo os meus sinceros agradecimentos ao Prof. Doutor José Luís Soares Esteves, cujo apoio, em termos científicos e experimentais, foi determinante nas diversas etapas que constituíram este percurso. A disponibilidade, a simpatia e a amizade, sempre presentes, tornaram-se num estímulo constante que desejo aqui testemunhar.

Expresso igualmente o meu reconhecimento à Doutora Celeste Margarida Pereira pelo seu importante contributo para esta investigação.

Gostaria também de endereçar os meus agradecimentos a:

Empresas *Cyclics Corporation* e *Composites Evolution*, pela disponibilidade no fornecimento das matérias-primas e respetivo apoio técnico.

Prof. Doutor Fernando Gomes de Almeida, do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pelo apoio no projeto das unidades de controlo dos sistemas térmicos envolvidos neste trabalho de investigação.

Eng. Adão Araújo, da empresa *TA Instruments*, pela realização dos ensaios de reologia.

Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (INEGI), mais concretamente pelas suas unidades de Materiais Compósitos (UMEC) e de Fundição e Novas Tecnologias (CETECOFF); Empresa FLUPOL, em particular ao Eng. Pedro Bandeira; Departamentos de Ambiente (DAMB), de Engenharia de Madeiras (DEMAD) e particularmente ao Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (DEMGI), da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu (ESTGV) pelas facilidades técnicas concedidas.

A todos os Colegas do DEMGI, pelo estímulo e apoio que sempre me transmitiram e em particular: à Olga Contente, sempre disponível e com uma contribuição preciosa na implementação dos circuitos elétricos e do controlo dos equipamentos; ao Gabriel Afonso, pela sua colaboração nas vertentes elétrica e de controlo; ao João Luís Paiva, que manifestou uma vontade permanente em ajudar em diversos domínios e, em particular, pelo suporte

disponibilizado na componente experimental; ao Hugo Ferreira pelo apoio no estudo térmico do molde e no desenvolvimento do sistema de aquecimento do gás utilizado no processo de injeção; ao José Salgueiro, pelo seu apoio na montagem experimental utilizada na produção de amostras para os ensaios de reologia; ao Adelino Trindade, António Martins, João Vinhas e Serafim Oliveira pelo grande apoio na atividade de docência na fase final deste trabalho de investigação.

Nelson Rafael Santos, Assistente Técnico do DEMGI, pela execução dos trabalhos oficiais solicitados no decorrer da montagem experimental e pela disponibilidade sempre demonstrada.

À Irene e à Marta pelo importante contributo na revisão e formatação do texto.

Num plano familiar, evidencio como decisivos, o carinho e o incentivo de meus Pais, Isilda e Fernando, de minha sogra, Lurdes, de meus irmãos, Fernanda e Carlos, de meus cunhados Maria João, Guilherme, Ana e Joana, e dos meus sobrinhos Inês, André e Sandro.

Um pensamento de saudade para a minha irmã Florbela, a sua presença espiritual constitui um suporte inabalável.

Para o Pedro e para o Gustavo, os grandes pilares da minha vida, os meus agradecimentos pela compreensão, pelo apoio e pelo carinho revelados ao longo deste trabalho.

RESUMO

A utilização de matrizes termoplásticas na produção de compósitos tem vindo a crescer nos últimos anos, devido às vantagens que estas apresentam face às matrizes termoendurecíveis. A melhor tenacidade e resistência ao impacto, a maior liberdade de projeto, a possibilidade de ciclos de produção mais rápidos e a sua reciclabilidade são alguns dos fatores impulsionadores do interesse por parte de vários sectores da indústria, nomeadamente a aeroespacial, a automóvel, a naval, a eólica e a ligada aos equipamentos de desporto. Porém, os termoplásticos tradicionais possuem uma elevada viscosidade no estado fundido, o que limita as técnicas de fabrico disponíveis para o seu processamento em compósitos reforçados com fibras contínuas. No entanto, existe atualmente uma nova geração de materiais termoplásticos cujo processamento é realizado no estado líquido, designado de processamento reativo. Este assenta na utilização de precursores poliméricos que, após mistura com um sistema ativador, impregnam as fibras de reforço e polimerizam *in-situ* para formar a matriz pretendida. Devido ao seu baixo peso molecular, estes precursores possuem viscosidades extremamente baixas no estado fundido (na ordem dos mPa.s), permitindo a impregnação rápida e adequada do reforço, com pressões e temperaturas de processamento significativamente mais baixas (inferiores a 200 °C para alguns sistemas reativos). Assim, estes materiais permitem a utilização de técnicas de moldação líquida, específicas dos compósitos de matriz termoendurecível, tais como a moldação por transferência de resina (RTM: do inglês *Resin Transfer Moulding*) e a moldação por infusão a vácuo (VI: do inglês *Vaccum Infusion*).

A incorporação de reforços de origem vegetal aumenta ainda mais o leque de vantagens dos compósitos de matriz termoplástica. A indústria automóvel é, atualmente, a principal impulsionadora da investigação e do uso destes “novos materiais”, devido às fortes imposições a que está sujeita em termos ambientais e ao compromisso ideal entre as suas propriedades de rigidez, resistência e peso. Estas são as principais razões apontadas para justificar a substituição gradual das tradicionais fibras de vidro por fibras de natureza vegetal. Contudo, a seleção do binómio matriz termoplástica-fibras vegetais deve ter em consideração a resistência térmica relativamente baixa deste tipo de fibras bem como o processo de fabrico que se pretende utilizar. Neste contexto, salienta-se o facto de as fibras vegetais se

degradarem termicamente quando submetidas a temperaturas na ordem dos 200 °C, situação que inviabiliza o seu processamento com termoplásticos de engenharia (que possuem temperaturas de fusão tipicamente superiores a 220 °C) pelas técnicas tradicionais de processamento. Nestas circunstâncias, e atendendo a que alguns dos precursores destes polímeros possuem temperaturas de fusão inferiores à de degradação térmica das fibras vegetais, o recurso ao processamento reativo torna-se a alternativa viável para o fabrico destes compósitos amigos do ambiente. Adicionalmente, como esta técnica proporciona a impregnação adequada de reforços contínuos, possibilita a produção de componentes com propriedades mecânicas adequadas a aplicações de maior exigência estrutural. Contudo, devido às restrições impostas pela polimerização *in-situ*, pelas técnicas de moldação líquida, pela baixa resistência térmica das fibras vegetais e pela disponibilidade comercial, existem atualmente apenas dois tipos de precursores que podem ser selecionados: o ϵ -caprolactama (precursor da poliamida 6) e o CBT (butileno tereftalato cíclico, precursor do polibutileno tereftalato).

Neste trabalho de investigação foi utilizado o processo de RTM para produzir placas de polibutileno tereftalato puro e reforçado com fibras de linho não tratadas na forma de tecido, que foram caracterizadas mecanicamente à tração e à flexão. A reação de polimerização decorreu *in-situ*, partindo do precursor butileno tereftalato cíclico, adquirido na forma monocomponente (CBT[®]160). A produção dos materiais requereu o desenvolvimento e a conceção integral do equipamento necessário para o seu processamento por RTM, que teve em consideração as diferenças existentes entre o processamento reativo de polímeros termoendurecíveis e termoplásticos, bem como o tipo de resina CBT a processar. A investigação foi complementada com a realização de ensaios reológicos à resina CBT[®]160, bem como a realização de ensaios térmicos de calorimetria diferencial de varrimento às fibras de reforço, à resina CBT[®]160 e aos materiais produzidos por RTM. A morfologia do polibutileno tereftalato puro e dos compósitos foi analisada por intermédio de microscopia ótica e microscopia eletrónica de varrimento.

O sistema de produção por RTM desenvolvido possibilitou a produção bem-sucedida dos materiais com a geometria pretendida. Porém, o polímero puro apresentou propriedades mecânicas inferiores às encontradas na bibliografia. A análise do funcionamento do processo e dos resultados provenientes da caracterização térmica e morfológica permitiram concluir que as propriedades mecânicas podem ser francamente melhoradas através da otimização dos parâmetros inerentes ao processamento. No que respeita aos compósitos produzidos, estes exibiram propriedades mecânicas superiores às do polímero puro, embora se tenha

observado que a introdução das fibras conduz à alteração da temperatura de fusão e do grau de cristalinidade do polímero. Relativamente à adesão na interface fibra/matriz, avaliada através da microscopia eletrónica de varrimento, constatou-se que a resina aderiu às fibras de linho embora a adesão entre as duas fases deva ainda ser melhorada através da realização de tratamentos superficiais nas fibras.

ABSTRACT

The recent increasing use of thermoplastic matrices in composites manufacturing has been the result of their advantages over the thermoset matrices. The improved toughness and impact resistance, the greater design freedom, the possibility of using shorter production cycles and the improved recyclability are some of the factors that promote industrial awareness in sectors such as aerospace, automotive, naval, wind energy and sports equipment. However, traditional thermoplastic materials have a high melt viscosity, which limits the manufacturing techniques available for processing composites reinforced with continuous fibers. Nevertheless, a new generation of thermoplastic materials is currently available, allowing to perform the process in the liquid phase (with a viscosity value near the one of water), referred as reactive processing. It is based on the use of polymeric precursors which, after mixing with an activator, impregnate the reinforcing fibers and polymerize *in-situ* to form the desired matrix. Due to low molecular weights, precursors have extremely low melt viscosities (in the mPa.s value range), allowing a quick and suitable reinforcement impregnation with processing pressures and temperatures significantly lower (below 200°C for some reactive systems). Therefore, liquid molding techniques, specific to composites of thermosetting matrices, such as Resin Transfer Molding (RTM) and Vacuum Infusion (VI) may be used.

Vegetable reinforcement incorporation further increases the range of advantages of thermoplastic matrix composites. The automotive industry is currently the main driving force in the research and use of these "new materials". Environmental constraints and ideal compromise between the properties of stiffness, strength and weight are pointed out as the major reasons for the gradual replacement of traditional fiber glass by vegetal fiber., The selection of the binomial thermoplastic matrix-vegetal fiber should, nonetheless, take into account the relatively low thermal resistance of this type of fiber and the manufacturing process that is to be used. In this context, it should be noted that vegetal fibers undergo thermal degradation when subjected to temperatures around 200 °C, a situation that prevents its processing with engineering thermoplastics (which have melting temperatures typically above 220 °C) by the traditional processing techniques. In these circumstances, and taking into account that some of the precursors of these polymers have melting temperatures

below the thermal degradation of vegetal fibers, the use of reactive processing becomes a viable alternative for the manufacture of this environmentally friendly composites. Furthermore, as this technique provides adequate impregnation of continuous reinforcements, it enables the production of components with mechanical properties suitable for more demanding structural applications. Nevertheless, due to the restrictions imposed by the *in-situ* polymerization, the liquid molding techniques, the relatively low thermal resistance of vegetal fibers and the commercial availability, there are currently only two types of precursors that can be selected: ϵ -caprolactam (the polyamide 6 precursor) and CBT (cyclic butylene terephthalate, the polybutylene terephthalate precursor).

During this research project, sample boards of pure polybutylene terephthalate and reinforced with non-treated woven flax fiber fabric, were manufactured by the RTM process and were mechanically characterized in order to determine their tensile and flexural properties. The polymerization reaction took place *in-situ*, based on the prepolymer cyclic butylene terephthalate, purchased as one part system (CBT[®]160). The materials manufacturing required the full design and development of the RTM set-up, which took into account the differences between the reactive processing of thermoplastic and thermosetting polymers, as well as the type of CBT resin to be processed. The investigation was complemented with rheological tests to CBT[®]160, as well as with differential scanning calorimetry thermal tests to reinforcing fibers, CBT[®]160 resin and to the manufactured materials by RTM. The morphology of pure and polybutylene terephthalate composites was analyzed by optical microscopy and scanning electron microscopy.

The RTM production system enabled the successful production of the materials with the desired geometry. Notwithstanding, the pure polymer showed inferior mechanical properties than those found in literature. The analysis of the process and of the results from thermal and morphological characterization allowed the conclusion that the mechanical properties can be thoroughly improved by optimizing the processing parameters. Concerning the composites, they exhibited better mechanical properties than those of pure polymer, though it has been noticed that the introduction of the fibers leads to melting temperature and of the degree of crystallinity of the polymer changes. Regarding fiber/matrix adhesion, evaluated by scanning electron microscopy, it was found that the resin adhered to the fibers, although the adhesion between the two phases must be further improved by performing surface treatments on the fibers.

RÉSUMÉ

L'utilisation de matrices thermoplastiques pour la production de matériaux composites n'a cessé d'augmenter ces dernières années, en raison des avantages qu'elles présentent par rapport aux matrices thermodurcissables. L'amélioration de la ténacité et de la résistance aux chocs, la plus grande liberté de conception, la possibilité de cycles de production plus rapides bien comme leur recyclabilité, sont des avantages qui attirent l'intérêt de divers secteurs industriels, notamment l'aérospatiale, l'automobile, la construction navale, l'éolien et ceux liés aux équipements sportifs. Les thermoplastiques possèdent, cependant, une viscosité élevée à l'état de fusion, ce qui introduit des limitations aux techniques de fabrication disponibles pour la préparation des matériaux composites renforcés avec des fibres continues. Une nouvelle génération de thermoplastiques, dont la préparation est effectuée à l'état liquide (avec une viscosité proche de celle de l'eau), appelé 'préparation réactif', est actuellement disponible. Elle se base sur l'utilisation de précurseurs qui, après être mélangés avec un système activateur, imprègnent les fibres de renforcement et polymérisent *in-situ* pour former la matrice désirée. En raison de son bas poids moléculaire, les précurseurs ont des viscosités extrêmement faibles à l'état liquide (de l'ordre des mPa.s), ce qui permet l'imprégnation rapide et adéquate du renforcement avec des pressions et des températures beaucoup plus basses (en dessous de 200°C pour certains systèmes réactifs). Les techniques de moulage liquide, spécifiques des composites de matrice thermodurcissable, tels que le moulage par transfert de résine (RTM : de l'anglais Resin Transfer Moulding) et le moulage par injection sous vide (VI : de l'anglais Vacuum Infusion), peuvent être utilisés.

L'incorporation de renforts d'origine végétale augmente encore plus les avantages des composites de matrices thermoplastiques. L'industrie automobile est actuellement la principale force motrice dans la recherche et l'utilisation de ces "nouveaux matériaux". Les contraintes existantes vis-à-vis de l'environnement et le compromis idéal entre ses propriétés de rigidité, de résistance et de poids sont signalés comme étant les principales raisons qui justifient le remplacement progressif des fibres de verre traditionnelles par des fibres

naturelles. Cependant, le choix de la matrice thermoplastique-fibre végétale doit tenir compte de la faible résistance thermique de ces fibres et du procédé de fabrication que l'on prétend utiliser. Dans ce contexte, le fait que les fibres végétales commencent à se dégrader thermiquement lorsqu'elles sont soumises à des températures de l'ordre de 200°C, doit être souligné, constituant une entrave à sa fabrication avec des thermoplastiques d'ingénierie (qui ont généralement des températures de fusion supérieures à 220°C) par des techniques traditionnelles de transformation. Dans ce contexte, et étant donné que certains des précurseurs de ces polymères présentent des températures de fusion inférieures à la dégradation thermique des fibres végétales, l'utilisation de traitements réactifs devient une alternative viable pour la fabrication de matériaux composites respectueux de l'environnement. En outre, comme cette technique assure une imprégnation adéquate des renforts continus, elle permet la production de composites ayant des propriétés mécaniques appropriées pour des applications structurales plus exigeantes. Néanmoins, en raison des restrictions imposées par la polymérisation *in-situ*, par les techniques de moulage liquide, par la faible résistance thermique de fibres végétales et sa disponibilité commerciale, il n'existe actuellement que deux types de précurseurs polymériques qui peuvent être sélectionnés: le ϵ -caprolactame (précurseur du polyamide 6) et le CBT (cyclo-butylène téréphtalate, le précurseur du polybutylène téréphtalate).

Cette recherche comprend la production et la caractérisation mécanique en traction et en flexion de plaques de polybutylène téréphtalate pures et renforcées avec de fibres de lin non-traité sous la forme de tissu, produits par la technique de RTM. La réaction de polymérisation a eu lieu *in-situ*, à partir du butylène téréphtalate cyclique prépolymère acquis sous la forme de monocomposant (CBT[®]160). La production des matériaux a requis le développement et la conception intégrale de l'équipement nécessaire pour la fabrication par RTM, qui a pris en compte les différences entre le traitement réactif de polymères thermoplastiques et thermodurcissables, ainsi que le type de traitement à appliquer à la résine CBT. Les travaux de recherche ont été complétés par l'exécution d'essais rhéologiques avec de la résine CBT[®]160, ainsi que par des essais thermiques de calorimétrie différentielle à balayage pour les fibres de renfort, la résine CBT[®]160 et les matériaux produits par RTM. La morphologie du polybutylène téréphtalate pur et des composites a été analysée par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

Le système de production par RTM développé a permis la production réussie de matériaux à la géométrie désirée. Le polymère pur a, cependant, des propriétés mécaniques inférieures à celles qu'on trouve décrites dans la littérature. Le processus d'examen et les

résultats de la caractérisation thermique et morphologique ont montrés que les propriétés mécaniques peuvent être significativement améliorées en optimisant les paramètres du procédé. En ce qui concerne les matériaux composites, ils présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles du polymère pur, mais il a été observé que l'introduction des fibres conduit à une modification de la température de fusion et du degré de cristallinité du polymère. Relativement à l'adhésion à l'interface fibre/matrice, évaluée par microscopie électronique à balayage, on a constaté que la résine adhère aux fibres de lin, mais que l'adhérence entre les deux phases doit être encore améliorée en effectuant des traitements de surface sur les fibres.

ÍNDICE

1. Introdução	35
1.1. Enquadramento da tese	35
1.2. Motivação para a tese.....	38
1.3. Objetivos da tese	38
1.4. Organização da tese	40
2. Revisão da literatura	41
2.1. Compósitos termoplásticos reforçados com fibras contínuas.....	41
2.2. Processamento reativo de compósitos termoplásticos.....	42
2.2.1. Princípio de Processamento	42
2.2.2. Vantagens	45
2.2.3. Percursos comercializados para o processamento reativo de compósitos	46
2.2.4. Janela temporal para o processamento	63
2.3. Compósitos reforçados com fibras de origem vegetal.....	65
2.3.1. Classificação e caracterização qualitativa das fibras.....	66
2.3.2. Estrutura e composição química das fibras vegetais	68
2.3.3. Dimensões, geometria e defeitos	71
2.3.4. Propriedades físicas e mecânicas.....	74
2.3.5. Mecanismos de Degradação	78
2.3.6. Tratamentos superficiais	83
2.3.7. Exemplos de Aplicações.....	86

3. Processo de Fabrico e Seleção do Sistema Termoplástico-Fibra Vegetal..91

3.1. Seleção do processo de fabrico	91
3.1.1. Moldação por transferência de Resina (RTM)	92
3.1.2. Alterações ao processo RTM devido à utilização de termoplásticos reativos e de fibras de origem vegetal	94
3.2. Seleção do termoplástico reativo–fibra vegetal	98
3.2.1. Precursores termoplásticos compatíveis com fibras vegetais e a técnica de fabrico por RTM	98
3.2.2. Seleção e aquisição do precursor termoplástico e da fibra vegetal.....	101
3.3. Resina CBT [®] 160.....	103
3.4. Fibras de Linho.....	109
3.4.1. Características dos tecidos adquiridos	109
3.4.2. Estabilidade térmica.....	111

4. Sistema de produção por RTM: Desenvolvimento, otimização e fabrico 113

4.1. Introdução	113
4.2. Metodologia adotada	114
4.3. Parâmetros de processamento	116
4.4. Desenvolvimento inicial do sistema de produção por RTM	117
4.4.1. Molde	118
4.4.2. Sistema de fusão	119
4.4.3. Sistema de injeção	121
4.4.4. Equipamento elétrico	122
4.5. Controlo dos sistemas térmicos implementados	125
4.5.1. Molde	127
4.5.2. Sistema de fusão	131
4.5.3. Tubagens de transporte da resina e do azoto pressurizado	136
4.6. Funcionamento e otimização do processo produtivo	136
4.6.1. Utilização de diferentes meios de aquecimento da resina	139
4.6.2. Otimização e calibração do sistema de regulação de pressão.....	140

4.6.3. Secagem prévia das matérias-primas	141
4.6.4. Alteração do número de resistências incorporadas no sistema de fusão	144
4.6.5. Desenvolvimento do sistema de vedação entre a resina e o óleo	145
4.6.6. Reajuste dos parâmetros de controlo	146
4.6.7. Análise qualitativa das placas produzidas	150
4.7. Produção de placas para caracterização mecânica	160
5. Caracterização reológica, térmica, mecânica e morfológica	165
5.1. Introdução	165
5.2. Ensaio de reologia	166
5.3. Ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	170
5.3.1. Caracterização do reforço: tecidos de linho <i>Satin</i> e <i>Hopsack</i>	173
5.3.2. Caracterização da matriz: CBT [®] 160 e pCBT.....	176
5.4. Microscopia ótica.....	192
5.5. Caracterização mecânica.....	197
5.5.1. Ensaio de flexão em três pontos	197
5.5.2. Ensaio de tração	208
5.6. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	212
6. Conclusões e recomendações para trabalhos futuros	219
6.1. Conclusões.....	219
6.2. Recomendações para trabalhos futuros.....	227
Bibliografia	231
Anexos	257

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1: VISCOSIDADE NO ESTADO FUNDIDO E TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO DE DIFERENTES MATERIAIS POLIMÉRICOS [32].	43
FIGURA 2.2: POLIMERIZAÇÃO VINÍLICA POR RADICAIS LIVRES DO TPU [2].	47
FIGURA 2.3: POLIMERIZAÇÃO ANIÓNICA POR ABERTURA DE ANEL DAS POLIAMIDAS (ADAPTADO DE RIJSWIJK & BERSEE (2007) [2]).	47
FIGURA 2.4: COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA ALGUNS MATERIAIS ESTRUTURAIS (ESQUERDA); CURVA FORÇA-DESLOCAMENTO OBTIDA A PARTIR DE ENSAIOS DE IMPACTO A ALTA VELOCIDADE (DIREITA) [35].	49
FIGURA 2.5: ALGUNS PRODUTOS STANDARDS: A) PERFIS; B) PAINÉIS; C) TUBO CANELADO D) CADEIRA [35].	49
FIGURA 2.6: PROTÓTIPO PARA A PRODUÇÃO DE PÁ DE TURBINA EÓLICA EM APA-6 REFORÇADA PELA TÉCNICA DE INFUSÃO A VÁCUO (ESQUERDA); PRODUÇÃO DE TUBOS DE PAREDES FINAS EM APA-6 REFORÇADA COM FIBRA DE VIDRO PELA TÉCNICA DE ENROLAMENTO FILAMENTAR (DIREITA) [52].	52
FIGURA 2.7: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO EQUIPAMENTO RIM UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE COMPONENTES COM O NYRIM® [53].	54
FIGURA 2.8: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSAMENTO REATIVO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIAMIDA 12 [55].	56
FIGURA 2.9: QUADRANTE DE PISO DE AUTOMÓVEL EM APA-12 REFORÇADO COM TECIDO DE FIBRA DE CARBONO (ESQUERDA); MOLDE EM ALUMÍNIO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DO QUADRANTE (DIREITA) [54, 25].	57
FIGURA 2.10: TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DOS OLIGÓMEROS DE CBT [63].	58
FIGURA 2.11: PERFIL DE VISCOSIDADE DA RESINA CBT® EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA [63].	59
FIGURA 2.12: INFLUÊNCIA DO TIPO DE CATALISADOR NA DURAÇÃO DA ROP DA RESINA CBT EM PBT [63].	60
FIGURA 2.13: PROCESSAMENTO RTM PARA SISTEMAS MONOCOMPONENTE E BICOMPONENTE, ADAPTADO DE CYCLICS CORPORATION; ALLIED COMPOSITES TECHNOLOGIES (2009) [70].	61
FIGURA 2.14: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO VARTM DE COMPÓSITOS COM RESINA CBT® REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO AHLSTROM (ESQUERDA); EXEMPLO DE APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA EÓLICA (DIREITA) [63].	62
FIGURA 2.15: VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA PARA O SISTEMA L12-LÍQUIDO ATIVADOR DURANTE A REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO ANIÓNICA. AS LINHAS A TRACEJADO BRANCO REFEREM-SE ÀS TEMPERATURAS DE FUSÃO DO MONÓMERO E DO POLÍMERO [33].	64
FIGURA 2.16: DIAGRAMA TTT PARA A POLIMERIZAÇÃO ANIÓNICA DO MONÓMERO L12COM LÍQUIDO ATIVADOR [33].	65
FIGURA 2.17: CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS DE ORIGEM VEGETAL DE ACORDO COM A PARTE DA PLANTA DE ONDE FORAM EXTRAÍDAS.	66
FIGURA 2.18: SECÇÃO TRANSVERSAL TÍPICA DOS CAULES DE LINHO [77] (ESQUERDA) E CÂNHAMO [78] (DIREITA).	66

FIGURA 2.19: CAULE DA PLANTA DE CÂNHAMO EVIDENCIANDO OS LONGOS FEIXES DE FIBRAS (ESQUERDA); MICROFOTOGRAFIAS DE FIBRAS DE CÂNHAMO: FEIXES DE FIBRAS (CENTRO); FIBRAS ELEMENTARES (DIREITA) [79].	67
FIGURA 2.20: SISAL: PLANTA, FOLHAS (USUALMENTE 0,9-2,0 M DE COMPRIMENTO) (ESQUERDA); E FIBRAS (DIREITA)...	67
FIGURA 2.21: ESTRUTURA DAS PAREDES CELULARES DAS FIBRAS ELEMENTARES:	69
FIGURA 2.22: ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DA PAREDE CELULAR DE UMA FIBRA ELEMENTAR. ÂNGULO DE DEPOSIÇÃO DAS FIBRILAS [10].	70
FIGURA 2.23: INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS FIBRAS [81].	70
FIGURA 2.24: SECÇÃO TRANSVERSAL DE FIBRAS DE: LINHO (ESQUERDA) [91]; ALGODÃO (CENTRO) [92]; E JUTA (DIREITA) [93].	73
FIGURA 2.25: ASPETO LONGITUDINAL DE FIBRAS ALGODÃO (ESQUERDA) E DE LINHO (DIREITA) [94].	73
FIGURA 2.26: DEFEITOS NAS FIBRAS DE CÂNHAMO (ESQUERDA) E DE LINHO (CENTRO); DESCOESÃO FIBRA/MATRIZ NAS VIZINHANÇAS DOS DEFEITOS (PLA REFORÇADO COM FIBRAS DE LINHO ENSAIADO À FLEXÃO) (DIREITA) [96, 98].	74
FIGURA 2.27: INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NO PROCESSO DE ABSORÇÃO DE HUMIDADE [81].	77
FIGURA 2.28: INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA E QUÍMICA [81].	79
FIGURA 2.29: INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO UV [81].	79
FIGURA 2.30: TERMOGRAMAS TGA E DTG DA HEMICELULOSE, CELULOSE E LENHINA (ESQUERDA); TERMOGRAMAS DSC DA HEMICELULOSE, CELULOSE E LENHINA (DIREITA) [103].	80
FIGURA 2.31: TERMOGRAMAS DSC DE FIBRAS DE SISAL BRUTO E EXTRAÍDAS (SEM SUBSTÂNCIAS RESIDUAIS COMO CERAS, GORDURAS E CINZAS), DA CELULOSE, DA HEMICELULOSE E DA LENHINA [105].	82
FIGURA 2.32: MICROGRAFIAS SEM DE FIBRAS DE JUTA: A) NÃO TRATADAS, B) MERCERIZADAS (5% NaOH), C) COM AGENTES DE ACOPLAMENTO (1.5% DE AGENTE ACOPLAMENTO KH-570 E 98.5% DE ETANOL ANIDRO) [115].	86
FIGURA 2.33: COMPONENTES INTERIORES DO MERCEDES BENZ CLASSE A [116].	87
FIGURA 2.34: PAINEL INTERIOR DA PORTA DE UM AUTOMÓVEL (BMW SÉRIE 7 SEDAN) [117].	87
FIGURA 2.35: LOTUS ECO ELISE [118, 119].	88
FIGURA 2.36: PROTÓTIPO MOTIVE KESTREL [120].	88
FIGURA 2.37: QUADRO DE BICICLETA EM MATERIAL COMPÓSITO HÍBRIDO (FIBRAS DE CARBONO/FIBRAS DE LINHO) [95] E CAPACETE EM MATERIAL COMPÓSITO REFORÇADO COM FIBRAS DE LINHO [121].	89
FIGURA 2.38: CASA TOTALMENTE CONSTRUÍDA COM CÂNHAMO (ESQUERDA) E BLOCOS EM CÂNHAMO (DIREITA) [122].	89
FIGURA 2.39: CADEIRA EM CÂNHAMO [123].	90
FIGURA 3.1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO RTM DE TERMOENDURECÍVEIS E SUAS ETAPAS (ADAPTADO DE PARTON (2006) [18]).	93
FIGURA 3.2: TÉCNICAS DE MOLDAÇÃO LÍQUIDA: INTERAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO, OS MATERIAIS E PROCESSO, E PROBLEMAS DE MOLDAÇÃO (ADAPTADO DE PARTON (2006) [18]).	93
FIGURA 3.3: EQUIPAMENTO RTM PARA PROCESSAMENTO REATIVO DA APA-12 [25].	96
FIGURA 3.4: SEQUÊNCIA DE PROCESSAMENTO RTM [34].	97
FIGURA 3.5: RESINA CBT, CATALISADOR FASCAT [®] 4101 E POLIMERIZAÇÃO DO CBT EM PCBT (ADAPTADO DE TRIPATHY ET AL. (2005) [36]).	103

FIGURA 3.6: CURVA DSC DO SISTEMA BICOMPONENTE CBT-XB0+0,33WT% FASCAT® 4101 AQUECIDO A UMA TAXA DE 5 °C/MIN DE 100 A 250 °C, EVIDENCIANDO O INTERVALO DE FUSÃO DOS OLIGÓMEROS, A CRISTALIZAÇÃO A FRIO DO POLÍMERO FORMADO E A TEMPERATURA FINAL DO POLÍMERO (ADAPTADO DE PARTON (2006) [18]).	104
FIGURA 3.7: TEMPO DE IMPREGNAÇÃO E DE POLIMERIZAÇÃO PARA A RESINA CBT COM 0,45% FASCAT® 4101 (ADAPTADO DE BAETS (2008) [29]).	105
FIGURA 3.8: TECIDOS EM FIBRA DE LINHO ADQUIRIDOS À EMPRESA COMPOSITES EVOLUTION [139].	109
FIGURA 3.9: TECELAGEM DE TECIDOS 2D: TEIA E TRAMA [149]	109
FIGURA 3.10: TECELAGEM DOS TECIDOS BIOTEX [139].	110
FIGURA 3.11 TERMOGRAMAS DSC: A - FIBRAS DE LINHO; B - FIBRAS DE CÂNHAMO; C - FIBRAS DE PALMEIRA; D - FIBRAS DE PALMEIRA MERCERIZADAS [110].	111
FIGURA 4.1: SISTEMA DESENVOLVIDO DE PRODUÇÃO POR RTM.	114
FIGURA 4.2: METODOLOGIA ADOTADA NO DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE PRODUÇÃO POR RTM....	115
FIGURA 4.3: MOLDE DESENVOLVIDO PARA PROCESSAMENTO POR RTM.	119
FIGURA 4.4: FOTOGRAFIAS DE ALGUMAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DO SISTEMA DE FUSÃO:.....	120
FIGURA 4.5: RESERVATÓRIO CILÍNDRICO ABERTO COM COPO DE VIDRO NO SEU INTERIOR.	121
FIGURA 4.6: SISTEMA DE INJEÇÃO E LIGAÇÃO SISTEMA DE INJEÇÃO-SISTEMA DE FUSÃO-MOLDE.	122
FIGURA 4.7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CIRCUITO DE COMANDO E POTÊNCIA DO MOLDE.	123
FIGURA 4.8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CIRCUITO DE COMANDO E POTÊNCIA DO SISTEMA DE FUSÃO.	124
FIGURA 4.9: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CIRCUITO DE COMANDO E POTÊNCIA DO SISTEMA DE AQUECIMENTO DA TUBAGEM.....	125
FIGURA 4.10: CIRCUITO DE CONTROLO DO MOLDE EM MALHA ABERTA.	128
FIGURA 4.11: CURVA CARATERÍSTICA DE ENTRADA VERSUS SAÍDA DO CONTROLADOR CRYDOM [156].	128
FIGURA 4.12: EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DO MOLDE EM FUNÇÃO DO TEMPO OBTIDA NO ESTUDO EM MALHA ABERTA.	129
FIGURA 4.13: CIRCUITO DE CONTROLO DO MOLDE EM MALHA FECHADA.	130
FIGURA 4.14: TESTE AOS PARÂMETROS AJUSTADOS PELO CONTROLADOR DO MOLDE.	131
FIGURA 4.15: CIRCUITO DE CONTROLO EM MALHA ABERTA DO RESERVATÓRIO DE FUSÃO.	132
FIGURA 4.16: COMPORTAMENTO TÉRMICO NO AQUECIMENTO DO PEBD E DA RESINA CBT® 160.	132
FIGURA 4.17: EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA NA RESINA DE PEBD EM FUNÇÃO DO TEMPO, NO ESTUDO EFETUADO EM MALHA ABERTA.....	133
FIGURA 4.18: CIRCUITO DE CONTROLO DO SISTEMA DE FUSÃO EM MALHA FECHADA.	134
FIGURA 4.19: TESTE AOS PARÂMETROS DE CONTROLO AJUSTADOS PELO CONTROLADOR DO SISTEMA DE FUSÃO.....	135
FIGURA 4.20: CIRCUITO DE CONTROLO DO SISTEMA DE AQUECIMENTO DAS TUBAGENS EM MALHA FECHADA.....	136
FIGURA 4.21: PLACA OBTIDA NO TESTE À IMPREGNAÇÃO DAS FIBRAS DE LINHO PELA RESINA CBT® 160.....	137
FIGURA 4.22: PLACA OBTIDA NO TESTE AO SISTEMA DE PRODUÇÃO POR RTM E AO ARRASTAMENTO DO REFORÇO.	138
FIGURA 4.23: FORMATO DOS TECIDOS DE LINHO E SEU POSICIONAMENTO NO MOLDE.	138
FIGURA 4.24: AQUECIMENTO DA RESINA CBT® 160 COM GRANALHA DE ALUMÍNIO: RESINA EM PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO (ESQUERDA) E RESINA SOLIDIFICADA (DIREITA).	139

FIGURA 4.25: MANÓMETROS DE MERCÚRIO (“Hg”) E DE BOURDON (“Wika”) (ESQUERDA); REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE REGULAÇÃO DA PRESSÃO (DIREITA)...	140
FIGURA 4.26: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE HUMIDADE REALIZADOS ÀS FIBRAS DE LINHO: PERDA DE HUMIDADE PARA DIFERENTES TEMPOS DE SECAGEM.	143
FIGURA 4.27: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE HUMIDADE REALIZADOS ÀS FIBRAS DE LINHO: ABSORÇÃO DE HUMIDADE PARA DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO ÀS CONDIÇÕES AMBIENTAIS (20,6 °C, 65 %HR).	144
FIGURA 4.28: FOTOGRAFIAS DE ALGUMAS ETAPAS DE INSERÇÃO DA NOVA RESISTÊNCIA LATERAL NO RESERVATÓRIO DE FUSÃO: A - POSICIONAMENTO DA RESISTÊNCIA; B - COFRAGEM E GITO DE ENCHIMENTO; C - VAZAMENTO DA LIGA DE ALUMÍNIO; D - RESERVATÓRIO EVIDENCIANDO AS CABLAGENS E TERMINAIS DAS TRÊS RESISTÊNCIAS INCORPORADAS NO RESERVATÓRIO DE FUSÃO.	144
FIGURA 4.29: PRIMEIRO SISTEMA DE VEDAÇÃO RESINA/ÓLEO DE AQUECIMENTO: A – ESTRUTURA DE SUPORTE, CALÇO E MOLA; B – MONTAGEM SUPORTE-CALÇO-MOLA-COPO; C - POSICIONAMENTO DO SUPORTE NO INTERIOR DO RESERVATÓRIO DE FUSÃO; D – POSICIONAMENTO DO COPO NO RESERVATÓRIO DE FUSÃO; E – POSICIONAMENTO DO ANEL DE VEDAÇÃO NA TAMPA DO RESERVATÓRIO; F – ANEL DE CENTRAGEM.	145
FIGURA 4.30: SISTEMA FINAL DE VEDAÇÃO RESINA/ÓLEO DE AQUECIMENTO.....	146
FIGURA 4.31: CURVAS CARACTERÍSTICAS DA EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA NO MOLDE DURANTE O CICLO PRODUTIVO.....	147
FIGURA 4.32: EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA NA RESINA CBT® 160 NO PRIMEIRO CICLO DE PRODUÇÃO POR RTM.	148
FIGURA 4.33: SINTONIZAÇÃO FINAL: EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA NA RESINA CBT® 160.	150
FIGURA 4.34: PRIMEIRA PLACA PRODUZIDA DE PCBT PURO: A - MOLDE ABERTO COM PLACA DE PCBT PURO NO SEU INTERIOR; B – SENTIDO DE INJEÇÃO DA RESINA; C - PORMENOR DAS ZONAS DE FRATURA.....	153
FIGURA 4.35: A - PRIMEIRA PLACA PRODUZIDA (PCBT REFORÇADO COM TECIDO 4x4 HOPSACK); B - MICROFISSURAS SUPERFICIAIS; C - CONTAMINAÇÃO DA RESINA PELOS COMPOSTOS VOLÁTEIS LIBERTADOS PELO ÓLEO DE AQUECIMENTO.	153
FIGURA 4.36: PLACA DE PCBT PURO PRODUZIDA COM SISTEMA DE REGULAÇÃO DE PRESSÃO OTIMIZADO, AQUECIMENTO COM GRANALHA DE ALUMÍNIO (ESQUERDA); SUPERFÍCIE DO MOLDE A EVIDENCIAR TRAJETÓRIA DO AZOTO (DIREITA).	155
FIGURA 4.37: CARACTERÍSTICAS DA RESINA REMANESCENTE.	155
FIGURA 4.38: A -PLACA (PCBT REFORÇADO COM TECIDO 3H SATIN) COM FALTA DE ENCHIMENTO; B – PLACA CORTADA; C – SUPERFÍCIE DE CORTE PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE IMPREGNAÇÃO DO REFORÇO.	156
FIGURA 4.39: PLACA COM ELEVADA POROSIDADE SUPERFICIAL (PCBT REFORÇADO COM TECIDO 4x4 HOPSACK).....	157
FIGURA 4.40: PLACAS DE PCBT PURO (ESQUERDA) E REFORÇADO COM TECIDO 4x4 HOPSACK (DIREITA).	158
FIGURA 4.41: PLACA DE PCBT PURO SEM OPOSIÇÃO DOS GITOS À CONTRAÇÃO NO ARREFECIMENTO.	159
FIGURA 4.42: PLACA DE PCBT PURO DESMOLDADA A QUENTE.	160
FIGURA 4.43: PLACA DE PCBT REFORÇADO COM TECIDO DE FIBRA DE VIDRO (ESQUERDA) E MICROGRAFIA ÓTICA EVIDENCIANDO A PRESENÇA DE MICROFISSURAS (DIREITA).	160
FIGURA 4.44: PCBT REFORÇADO COM TECIDO HOPSACK (ESQUERDA) E COM TECIDO SATIN (DIREITA).	163
FIGURA 5.1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM REÓMETRO ROTACIONAL COM GEOMETRIA DE PLACAS PARALELAS (ADAPTADO DE [162]).	167

FIGURA 5.2: PRODUÇÃO DE AMOSTRAS DE CBT® 160 PARA A REALIZAÇÃO DE ENSAIOS DE REOLOGIA.....	168
FIGURA 5.3: EVOLUÇÃO TEMPORAL DA VISCOSIDADE DINÂMICA DA RESINA CBT® 160 (185 °C, 195 °C E 210 °C).....	169
FIGURA 5.4: VISCOSIDADE DINÂMICA DA RESINA CBT® 160 E DO PBT [64].	170
FIGURA 5.5: CURVA DSC CARATERÍSTICA DE UM POLÍMERO SEMICRISTALINO (ADAPTADO DE [164]).	171
FIGURA 5.6: EQUIPAMENTO DSC Q20, TA INSTRUMENTS.....	173
FIGURA 5.7: TERMOGRAMAS Q-T DOS TECIDOS SATIN E HOPSACK.....	174
FIGURA 5.8: TERMOGRAMAS Q-T DOS TECIDOS SATIN E HOPSACK.	174
FIGURA 5.9: TERMOGRAMA DSC (Q-T) DO TECIDO HOPSACK ENSAIADO EM CONDIÇÕES DINÂMICAS.....	175
FIGURA 5.10: CICLO TÉRMICO DOS ENSAIOS DSC: CBT® 160, PCBT E PCBT REFORÇADO.....	178
FIGURA 5.11: TERMOGRAMA DSC DA AMOSTRA 1(CBT160): COMPORTAMENTO TÉRMICO CARATERÍSTICO DA RESINA CBT E DO PCBT RESULTANTE.....	180
FIGURA 5.12:TERMOGRAMA DSC DAS AMOSTRAS 2 (CBT160) E 3 (CBT160) NO PRIMEIRO CICLO DE AQUECIMENTO/ARREFECIMENTO.	182
FIGURA 5.13: TERMOGRAMA DSC DAS AMOSTRAS 2(CBT160) E 3(CBT160) NO SEGUNDO CICLO DE AQUECIMENTO/ARREFECIMENTO.	183
FIGURA 5.14: TERMOGRAMAS DSC DAS AMOSTRAS 3(CBT160) E 4(CBT160) NO PRIMEIRO CICLO DE ARREFECIMENTO/AQUECIMENTO.	184
FIGURA 5.15: TERMOGRAMAS DSC DAS AMOSTRAS 3 (CBT160) E 4 (CBT160) NO SEGUNDO CICLO DE ARREFECIMENTO/AQUECIMENTO.	185
FIGURA 5.16: TERMOGRAMAS DSC DAS AMOSTRAS 3 (CBT160) E 5 (PCBT) NO SEGUNDO CICLO DE AQUECIMENTO/ARREFECIMENTO.	185
FIGURA 5.17: TERMOGRAMA DSC DAS AMOSTRAS 5 (PCBT), 6(PCBT+S) E 7 (PCBT+H).	187
FIGURA 5.18: TERMOGRAMA DSC DA AMOSTRA 6(PCBT+S).	189
FIGURA 5.19: GRAU DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A RESINA CBT® 160 POLIMERIZADA EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS (STEEG ET AL. (2009) [64]).	190
FIGURA 5.20: MICROGRAFIAS ÓTICAS (A, B, C, D, E E F) ILUSTRATIVAS DA FISSURAÇÃO DAS PLACAS PRODUZIDAS COM SISTEMA DE VEDAÇÃO INCORPORADO E COM SECAGEM PRÉVIA DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	193
FIGURA 5.21: MICROGRAFIAS ÓTICAS (G, H, I, J E K) ILUSTRATIVAS DA PRESENÇA DE POROS SUPERFICIAIS NAS PLACAS PRODUZIDAS COM E SEM SISTEMA DE VEDAÇÃO INCORPORADO E COM SEM SECAGEM PRÉVIA DAS MATÉRIAS-PRIMAS.	194
FIGURA 5.22: MICROGRAFIAS ÓTICAS (30X) DAS SECÇÕES TRANSVERSAIS POLIDAS DE LAMINADOS DE PCBT REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO, UNIDIRECIONAIS (IMAGENS A E B) E SIMÉTRICAS (IMAGENS C E D) (ADAPTADO DE PRABHAKARAN ET AL. (2010) [168]).	197
FIGURA 5.23: PRODUÇÃO, GEOMETRIA E DIMENSÃO DOS PROVETES DE ENSAIO: (A) DIMENSÕES DOS PROVETES SEM REFORÇO, (B) DIMENSÕES DOS PROVETES REFORÇADOS, (C) CORTE DAS PLACAS, (D) PRODUÇÃO DOS PROVETES, (E) PROVETES REFORÇADOS.	198
FIGURA 5.24: POSICIONAMENTO DOS PROVETES NA MÁQUINA DE ENSAIOS: NÃO REFORÇADOS (ESQUERDA) E REFORÇADOS (DIREITA).	199

FIGURA 5.25: CURVA EXPERIMENTAL TÍPICA DO COMPORTAMENTO À FLEXÃO DO PCBT PURO.....	199
FIGURA 5.26: CURVA EXPERIMENTAL TÍPICA DO COMPORTAMENTO À FLEXÃO DO PCBT REFORÇADO COM 3 CAMADAS DE TECIDO HOPSACK.	200
FIGURA 5.27: CURVA EXPERIMENTAL TÍPICA DO COMPORTAMENTO À FLEXÃO DO PCBT REFORÇADO COM QUATRO CAMADAS DE TECIDO SATIN.	200
FIGURA 5.28: CORREÇÃO DA FLECHA PARA O PCBT PURO.....	201
FIGURA 5.29: EXEMPLO DE CORREÇÃO DA FLECHA PARA O PCBT REFORÇADO.	201
FIGURA 5.30: CURVA TENSÃO-DEFORMAÇÃO EM FLEXÃO DO PCBT PURO E RESPECTIVO DECLIVE.....	203
FIGURA 5.31: CURVA TENSÃO-DEFORMAÇÃO EM FLEXÃO DO PCBT REFORÇADO E RESPECTIVO DECLIVE DA PORÇÃO LINEAR.	203
FIGURA 5.32: SUPERFÍCIE DE ROTURA EM PROVETES DE PCBT PURO, ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS.....	205
FIGURA 5.33: PROVETE DE PCBT REFORÇADO NO DECORRER DO ENSAIO DE FLEXÃO (ESQUERDA) E COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO À FLEXÃO DO PCBT PURO COM O REFORÇADO (DIREITA).	206
FIGURA 5.34: MICROGRAFIAS ÓTICAS (5x): ROTURA ADESIVA (ESQUERDA), ROTURA COESIVA (DIREITA) E ZONAS ENRIQUECIDAS EM RESINA (ESQUERDA E DIREITA).	208
FIGURA 5.35: MICROGRAFIAS ÓTICAS (5 E 10x) REVELANDO A EXISTÊNCIA DE POROSIDADES.....	208
FIGURA 5.36: MONTAGEM DO EXTENSÓMETRO NO PROVETE ENSAIADO À TRAÇÃO.....	209
FIGURA 5.37: COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO À TRAÇÃO DO PCBT PURO COM O DO PCBT REFORÇADO.....	209
FIGURA 5.38: CURVA TENSÃO-DEFORMAÇÃO EM TRAÇÃO DO PCBT PURO E RESPECTIVO DECLIVE DA PORÇÃO LINEAR.....	210
FIGURA 5.39: EQUIPAMENTO FEI QUANTA 400 FEG ESEM/EDAX PEGASUS X4M (ESQUERDA) [173] E AMOSTRAS PREPARADAS PARA ANÁLISE POR SEM (DIREITA).	213
FIGURA 5.40: MICROGRAFIAS DE SEM DO PCBT PURO (LACA 2 – SECAGEM DO CBT 2H A 80 °C): A (5000x) - CRISTAIS DE CBT E POROSIDADES; B (50 000x) – CRISTAIS DE CBT; C (35x) - POROSIDADES AO LONGO DA ESPESSURA DOS PROVETES.....	214
FIGURA 5.41: MICROGRAFIAS DE SEM DO PCBT REFORÇADO COM TECIDO SATIN (PLACA 13 – SECAGEM DO CBT 2H A 80 °C): D (1000x) – MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE LINHO; E (5 000x) – MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE LINHO, CRISTAIS DE CBT E INTERFACE FIBRA/MATRIZ; F (2000x) – SECÇÃO TRANSVERSAL DAS FIBRAS DE LINHO.	214
FIGURA 5.42: MICROGRAFIAS DE SEM DO PCBT REFORÇADO COM TECIDO SATIN (PLACA 14 – SECAGEM DO CBT 2H A 80 °C E DAS FIBRAS 24 H A 80 °C): G (1000x) – DESCOLAMENTO FIBRA/MATRIZ; H (5000x) – CRISTAIS DE CBT E INTERFACE FIBRA/MATRIZ.	214
FIGURA 5.43: MICROGRAFIAS DE SEM DO PCBT REFORÇADO COM TECIDO HOPSACK (PLACA 10 – SECAGEM DO CBT 2H A 80 °C E DAS FIBRAS 24 H A 80 °C): I (3000x) – CRISTAIS DE CBT E DESCOLAMENTO FIBRA/MATRIZ; J (5000x) – SUPERFÍCIE DAS FIBRAS DE LINHO.	215
FIGURA 5.44: MICROGRAFIAS DE SEM DO PCBT REFORÇADO COM TECIDO HOPSACK (PLACA 9 – SECAGEM DO CBT 4H A 80 °C E DAS FIBRAS 24 H A 80 °C): K (5000x) – FISSURAÇÃO DO PCBT E DESCOLAMENTO FIBRA/MATRIZ; L (500x) – POROSIDADES E INTERFACE FIBRA/MATRIZ.	215
FIGURA 5.45: MICROGRAFIAS SEM DE AMOSTRAS DE PCBT PURO (ESQUERDA) E DE PCBT COM 2% DE RESINA EPÓXIDO (DIREITA) [142].	216

FIGURA 5.46: MICROGRAFIAS DE SEM DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DE COMPÓSITOS DE PCBT REFORÇADOS COM FIBRAS DE BASALTO [28].	218
FIGURA 6.1: PCBT PURO (ESQUERDA); PCBT REFORÇADO COM TECIDO DE LINHO SATIN (CENTRO) E PCBT REFORÇADO COM TECIDO DE FIBRA DE VIDRO (DIREITA).	222
FIGURA 6.2: CRISTAIS DE CBT E PRESENÇA DE POROSIDADES (ESQUERDA), DESCOLAMENTO DAS FIBRAS DE LINHO E CRISTAIS DE CBT (CENTRO), POROSIDADES E INTERFACE FIBRA DE LINHO/PCBT (DIREITA).	226

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1: COMPARAÇÃO DE MATERIAIS ESTRUTURAIS [35].	49
TABELA 2.2: ADITIVOS PARA PRODUÇÃO DO NYRIM®.	54
TABELA 2.3: EXEMPLO DE CATALISADORES QUE PODEM SER COMBINADOS COM A RESINA CBT®, PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO E PROCESSOS DE MOLDAÇÃO RECOMENDADOS [69].	60
TABELA 2.4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%), CONTEÚDO DE HUMIDADE E ÂNGULO DAS FIBRILAS DAS PRINCIPAIS FIBRAS VEGETAIS [84, 85].	71
TABELA 2.5: DIMENSÕES CARACTERÍSTICAS DE ALGUMAS FIBRAS VEGETAIS [86, 87, 10, 88].	72
TABELA 2.6: PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE ALGUMAS FIBRAS VEGETAIS E SINTÉTICAS [99, 100, 10].	75
TABELA 2.7: ALGUMAS TEMPERATURAS DE PICO CARACTERÍSTICAS DA DEGRADAÇÃO DE FIBRAS VEGETAIS E DOS SEUS CONSTITUINTES.	83
TABELA 3.1: COMPARAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PROCESSAMENTO PARA PROCESSAMENTO TRADICIONAL POR FUSÃO E PROCESSAMENTO REATIVO, PARA ALGUMAS MATRIZES TERMOPLÁSTICAS MAIS COMUNS [2].	99
TABELA 3.2: PROPRIEDADES MECÂNICAS E GRAU DE CRISTALINIDADE DO PCBT PROCESSADO EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS E NÃO ISOTÉRMICAS.	107
TABELA 3.3: TEMPERATURAS DE PICO CARACTERÍSTICAS DA DEGRADAÇÃO DE FIBRAS DE LINHO.	112
TABELA 4.1: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE HUMIDADE REALIZADOS ÀS FIBRAS DE LINHO: PERDA DE HUMIDADE PARA DIFERENTES TEMPOS DE SECAGEM.	142
TABELA 4.2: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE HUMIDADE REALIZADOS ÀS FIBRAS DE LINHO: ABSORÇÃO DE HUMIDADE PARA DIFERENTES TEMPOS DE EXPOSIÇÃO ÀS CONDIÇÕES AMBIENTAIS (20,6 °C, 65 %HR).	143
TABELA 4.3: TEMPERATURA DE REFERÊNCIA E PARÂMETROS DE CONTROLO UTILIZADOS NOS ENSAIOS INICIAIS.	146
TABELA 4.4: PROGRAMAÇÃO FINAL DOS TRÊS CONTROLADORES.	150
TABELA 4.5: IDENTIFICAÇÃO DAS PLACAS, PERCENTAGEM DE FIBRA, CONDIÇÕES DE SECAGEM E DE VEDAÇÃO.	161
TABELA 4.6: PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO.	162
TABELA 5.1: TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DA DEGRADAÇÃO DOS TECIDOS DE LINHO ADQUIRIDOS.	176
TABELA 5.2: CICLOS TÉRMICOS DE ENSAIO - CBT® 160 E PCBT PURO E REFORÇADO.	178
TABELA 5.3: TEMPERATURAS DE FUSÃO DOS DIFERENTES OLIGÓMEROS CONSTITUINTES DA RESINA CBT® 160.	190
TABELA 5.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DA RESINA CBT® 160 E DO PCBT.	191
TABELA 5.5: CARATERIZAÇÃO DIMENSIONAL DAS MICROFISSURAS E DOS POROS.	195
TABELA 5.6: EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA O CÁLCULO DA TENSÃO E DEFORMAÇÃO DE FLEXÃO [35, 36].	202
TABELA 5.7: PROPRIEDADES MECÂNICAS À FLEXÃO.	204

TABELA 5.8: PROPRIEDADES À FLEXÃO DO PCBT PURO (PARTON (2006) [18]).	205
TABELA 5.9: PROPRIEDADES À TRAÇÃO.	210
TABELA 5.10: PROPRIEDADES À TRAÇÃO DO PCBT PURO (ISHAK ET AL. (2007) [16]).	211
TABELA 6.1: INTERVALO DE FUSÃO DA RESINA CBT®160, TEMPERATURA DE FUSÃO E GRAU DE CRISTALINIDADE DO PCBT.	222
TABELA 6.2: PROPRIEDADES À TRAÇÃO E À FLEXÃO: PCBT PURO E REFORÇADO COM OS TECIDOS SATIN E HOPSACK.....	224

NOMENCLATURA E ACRÓNIMOS

%wt pCBT	Percentagem mássica do pCBT no compósito
ρ	Massa volúmica
σ	Tensão
η	Viscosidade
η^*	Viscosidade dinâmica
χ_c	Grau de cristalinidade
ϵ_f	Deformação em flexão
σ_f	Tensão de flexão
ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_f	Entalpia de fusão
ϵ^{\max}	Deformação máxima
σ^{\max}	Tensão máxima
σ_r	Tensão de rotura
σ_r/ρ	Resistência específica
ϵ_t	Deformação em tração
σ_t	Tensão de tração
$\Delta T/\Delta t$	Taxa de aquecimento
$\partial H/\partial t$	Fluxo de calor
ΔH_f^0	Entalpia de fusão de uma amostra de PBT 100% cristalina
b	Largura do provete
E	Módulo de elasticidade
E/p	Módulo específico
E_f	Módulo de elasticidade à flexão
E_t	Módulo de elasticidade à tração
F	Força
h	Espessura do provete
H (wt%)	Perda mássica de humidade
Hg	Mercúrio

l	Comprimento do provete
L	Distância entre apoios
m_0	Massa inicial da amostra
m_t	Massa da amostra medida após o tempo de secagem de t minutos
M_w	Peso molecular
p_{Hg}	Valor de pressão medido pelo manómetro de mercúrio
p_{inj}	Pressão de injeção da resina CBT [®] 160
p_{Wika}	Valor de pressão medido pelo manómetro Wika
Q	Fluxo de calor por unidade de massa
s	Deflexão/flecha
T	Temperatura
t	Tempo
T_{\downarrow}	Decréscimo de temperatura observado nos instantes iniciais da agitação mecânica da resina CBT [®] 160
t_{180}	Tempo de exposição das fibras de linho a temperaturas superiores a 180 °C
t_{agit}	Tempo de agitação mecânica da resina CBT [®] 160
T_c	Temperatura de cristalização
t_{dem}	Tempo para completar as reações de polimerização e de cristalização a frio no molde
T_f	Temperatura de fusão
t_{fill}	Tempo de enchimento do molde
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{inj}	Temperatura da resina CBT [®] 160 no início do processo de injeção
T_{molde}	Temperatura do molde
t_{molde}	Tempo para completar as reações de polimerização e de cristalização do pCBT no molde à temperatura de 190 °C
T_r	Temperatura de referência
t_{stir}	Tempo de mistura precursor polimérico-catalisador
T_{tubag}	Temperatura superficial da tubagem de transporte da resina CBT [®] 160
V_{aquec}	Taxa média de aquecimento da resina CBT [®] 160 entre 120-170 °C
V_f	Percentagem volúmica de fibra
V_i	Pressão de vácuo
$wt \%$	Percentagem mássica

APA-6	Poliamida 6 aniónica (do inglês <i>Anionic Polyamide-6</i>)
APA-12	Poliamida 12 aniónica (do inglês <i>Anionic Polyamide-12</i>)
CBT	Butileno tereftalato cíclico (do inglês <i>Cyclic Butylene Terephthalate</i>)
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Análise termogravimétrica diferencial (do inglês <i>Differential Thermogravimetric Analysis</i>)
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (do inglês <i>Energy Dispersive Spectrometry</i>)
ETPU	Poliuretano termoplástico de engenharia (do inglês <i>Engineering Thermoplastic Polyurethane</i>)
GPC	Cromatografia de permeação em gel (do inglês <i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HR	Humidade relativa
L12	Lactama 12
L6	Lactama 6
NTC	Nanotubos de Carbono
PA-12	Poliamida 12
PA-6	Poliamida 6
PBT	Polibutileno Tereftalato
PC	Policarbonato
pCBT	Butileno Tereftalato Cíclico polimerizado (do inglês <i>Polymerized Cyclic Butylene Terephthalate</i>)
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEEK	Polieteretercetona
PES	Polietersulfona
PET	Polietileno Tereftalato
PID	Proporcional, Integral e Derivativo
PLA	Ácido poliláctico
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
ppm	partes por milhão

PPS	Sulfeto de polifenileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno (Teflon)
PVB	Polivinil Butiral
PVC	Policloreto de Vinilo
RIM	Moldação por injeção reativa (do inglês <i>Reaction Injection Moulding</i>)
RIP	Pultrusão reativa (do inglês <i>Reaction Injection Pultrusion</i>)
ROP	Polimerização por abertura de anel (do inglês <i>Ring Opening Polymerization</i>)
RRIM	Moldação por injeção reativa reforçada (do inglês <i>Reinforced Reaction Injection Moulding</i>)
RTM	Moldação por transferência de resina (do inglês <i>Resin Transfer Moulding</i>)
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SRIM	Moldação por injeção reativa estrutural (do inglês <i>Structural Reaction Injection Moulding</i>)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>)
THF	Tetrahidrofurano
TPU	Poliuretano termoplástico (do inglês <i>Thermoplastic Polyurethane</i>)
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
UV	Radiação ultravioleta
VARTM	Moldação por transferência de resina assistida a vácuo (do inglês <i>Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding</i>)
VB	Moldação por câmara/saco de vácuo (do inglês <i>Vacuum Bagging</i>)
VI	Infusão a vácuo (do inglês <i>Vacuum Infusion</i>)
WAXD	Difração de raios-X de alto ângulo (do inglês <i>Wide-Angle X-ray Diffraction</i>)

Introdução

1.1. Enquadramento da tese

A utilização de matrizes termoplásticas na produção de compósitos tem aumentado nos últimos anos, devido às vantagens que estas apresentam em relação às matrizes termoendurecíveis, que vão de encontro às preocupações ecológicas globais. A melhor tenacidade e resistência ao impacto, a maior liberdade de projeto, a possibilidade de ciclos de produção mais rápidos, subseqüentes aplicações de maior volume e a sua reciclabilidade, são alguns dos fatores impulsionadores do interesse por parte de vários sectores da indústria, nomeadamente a aeroespacial, automóvel, marítima, equipamentos de desporto e eólica [1]. Contudo, o facto dos termoplásticos tradicionais apresentarem uma elevada viscosidade no estado fundido limita as técnicas de fabrico disponíveis para o processamento de compósitos reforçados com fibras contínuas. De facto, a sua elevada viscosidade dificulta a impregnação das fibras de reforço e requer a utilização de temperaturas e pressões de processamento elevadas originando, muitas das vezes, produtos com porosidades elevadas e, conseqüentemente, com propriedades mecânicas deficientes. Contudo, atualmente, uma das práticas industriais usada para facilitar a impregnação consiste em proporcionar um contacto mais próximo entre o polímero e as fibras de reforço previamente à etapa final de moldação,

ou por outras palavras, reduzir a distância de escoamento requerida à matriz polimérica. Deste modo são produzidos produtos intermédios (e.g. semi-impregnados e pré-impregnados) que, depois de submetidos ao processo de moldação final, dão origem ao componente pretendido. Outra técnica recente, em fase de desenvolvimento e otimização, é o processamento reativo. Esta assenta na utilização de precursores poliméricos de baixa viscosidade (monómeros ou oligómeros) que, após mistura com um sistema ativador, impregnam as fibras de reforço e polimerizam *in-situ*, sem formação de sub-produtos de reacção, para formar a matriz pretendida. Devido ao seu baixo peso molecular, os precursores (também designados por termoplásticos reativos) possuem viscosidades no estado fundido extremamente baixas (na ordem dos mPa.s), permitindo a impregnação rápida e adequada do reforço a pressões e temperaturas de processamento significativamente mais baixas que as dos termoplásticos tradicionais. Além de esta ser uma alternativa menos dispendiosa, permite o fabrico de componentes com melhores propriedades mecânicas, de maior dimensão, espessura e complexidade, em relação às técnicas de processamento que envolvem a fusão dos polímeros [2]. Adicionalmente, e devido ao facto da maioria dos precursores termoplásticos possuírem uma viscosidade no estado fundido igual ou inferior à das resinas termoendurecíveis, é possível incorporar um teor de fibras equivalente ou superior no compósito, possibilitando o fabrico de componentes com propriedades mecânicas equiparáveis ou superiores aos de matriz termoendurecível [3]. Neste sentido, a investigação referente ao processamento reativo de compósitos termoplásticos reforçados com fibras longas tem estado focada essencialmente na utilização de precursores de termoplásticos de engenharia, nomeadamente os precursores da poliamida 6 (ϵ -caprolactama), da poliamida 12 (ω -lauro lactama) e do polibutileno tereftalato (butileno tereftalato cíclico-CBT) [4, 5, 6].

A utilização de fibras de origem vegetal aumenta ainda mais o leque de vantagens dos compósitos de matriz termoplástica. A sua natureza renovável, o baixo custo, a densidade inferior, a melhor rigidez específica e o menor impacto ambiental (por serem biodegradáveis e recicláveis) são algumas das suas vantagens quando comparadas com as fibras de vidro. As imposições em termos ambientais e o melhor compromisso entre as suas propriedades de rigidez, resistência e peso, têm contribuído para a substituição das tradicionais fibras de vidro por fibras vegetais em alguns dos componentes em material compósito, utilizados na indústria automóvel. As fibras extraídas do caule das plantas, como por exemplo, a juta, o rami, o cânhamo e o linho, são consideradas como as mais promissoras em virtude das suas boas propriedades mecânicas [7, 8]. Contudo, existe ainda bastante trabalho a ser realizado

de modo a permitir a obtenção de compósitos que possuam propriedades mecânicas, térmicas e de durabilidade superiores aos compósitos reforçados com fibras de vidro e garantir a reprodutibilidade das suas propriedades.

A seleção do binómio matriz termoplástica-reforço de origem vegetal deve ter em consideração a resistência térmica relativamente baixa deste tipo de fibras bem como o processo de fabrico que se pretende utilizar. As técnicas usuais de processamento de compósitos termoplásticos não permitem a combinação de termoplásticos de engenharia de elevado desempenho, que possuem temperaturas de fusão usualmente superiores a 220 °C, com reforços de origem vegetal, devido à baixa resistência térmica das fibras. De facto, a componente celulósica das fibras degrada-se rápida e irreversivelmente a temperaturas na ordem dos 200 °C, com a consequente emissão de compostos voláteis, perda de cor e redução das propriedades mecânicas do compósito [9, 10]. Por este motivo, o desenvolvimento e otimização destes compósitos amigos do ambiente está atualmente direcionada para a utilização de termoplásticos de baixo ponto de fusão (tais como polietileno, polipropileno, policloreto de vinilo, entre outros) em combinação com fibras curtas [11]. As técnicas de processamento mais utilizadas na produção destes materiais têm sido a moldação por injeção, a moldação por compressão e a extrusão [11]. Contudo, as propriedades mecânicas medianas desta classe de termoplásticos conjuntamente com a limitação de reforço com fibras curtas fazem com que os compósitos produzidos apresentem propriedades muito modestas e quase isotrópicas. Assim, tem sido realizada alguma investigação no sentido de desenvolver técnicas que possibilitem a utilização de termoplásticos de engenharia, tendo como objetivo a obtenção de compósitos com propriedades melhoradas. Um dos primeiros estudos remonta à década de 80 do século passado e reporta a combinação de fibras de celulose com as poliamidas 6 (PA-6) e 12 (PA-12) [12]. Neste trabalho os compósitos produzidos com base na PA-6 apresentaram uma descoloração acentuada e uma elevada degradação térmica por pirólise das fibras. Apesar de a técnica ter sido relativamente bem-sucedida com a PA-12 (temperatura de fusão inferior à PA-6 e compreendida entre 176 °C e 180 °C), a visão global em relação à utilização de fibras de reforço de origem vegetal em combinação com termoplásticos de elevado ponto de fusão foi desfavorável (opinião que persistiu durante mais de 15 anos). Num passado mais recente a degradação térmica das fibras de reforço foi significativamente reduzida pela utilização de fibras celulósicas de elevado grau de pureza e pelo desenvolvimento de uma técnica que permite o processamento dos materiais a temperaturas relativamente mais baixas [9, 13, 14]. A técnica consiste na

mistura prévia das fibras com o polímero fundido (PA-6, PA-12 e polibutileno tereftalato (PBT)) em extrusoras de duplo fuso com parafusos corrotativos, seguida de arrefecimento, de peletização da mistura solidificada e, finalmente, de injeção para obtenção da forma pretendida. Contudo, e como é óbvio, o método desenvolvido está limitado à produção de compósitos reforçados com fibras curtas. O processamento reativo de termoplásticos possibilita, como anteriormente mencionado, que certos termoplásticos de engenharia e de elevado desempenho possam ser processados com fibras de reforço contínuas para a produção de compósitos estruturais. Adicionalmente, e uma vez que os precursores termoplásticos possuem temperaturas de fusão significativamente inferiores à dos polímeros que produzem, a possibilidade de estender a sua aplicação à produção de compósitos reforçados com fibras de origem vegetal não deve ser descurada.

1.2. Motivação para a tese

Os trabalhos de investigação publicados no âmbito do processamento reativo de termoplásticos combinados com reforços contínuos envolvem unicamente a utilização de fibras de vidro [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22], fibras de carbono [1, 23, 24, 25, 26, 22, 27], fibras de basalto [28, 29] e de filamentos metálicos com memória de forma (NiTi) [30]. Apesar de em 2012 ter sido publicado um trabalho referente à utilização de precursores poliméricos conjuntamente com fibras naturais [31], o objetivo foi apenas o de melhorar a resistência ao impacto de compósitos híbridos de matriz epoxídica reforçada com uma mistura de fibras naturais e de vidro. Neste caso, o precursor foi utilizado unicamente como aditivo, sendo que a percentagem com que entrou na formulação dos compósitos não excedeu os 5% (percentagem mássica).

Neste sentido, o processamento reativo de compósitos de matriz termoplástica reforçada com fibras naturais de origem vegetal, que tanto quanto se sabe nunca foi experimentado, constitui a principal motivação deste trabalho.

1.3. Objetivos da tese

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo, desenvolvimento e caracterização mecânica de materiais compósitos de matriz termoplástica de baixa

viscosidade reforçada com fibras de origem vegetal. Para a produção dos referidos compósitos foi selecionada a resina CBT, precursor polimérico do polímero semicristalino PBT, fibras de linho na forma de tecido e a técnica de processamento moldação por transferência de resina (RTM: do inglês *Resin Transfer Moulding*). Uma vez que este se trata do primeiro trabalho de investigação na área, optou-se pela utilização de matérias-primas “puras”, ou seja sem qualquer tratamento químico prévio.

O fabrico dos materiais propostos, na forma de placas, requereu o desenvolvimento e conceção integral do sistema de produção por RTM e a otimização do seu funcionamento, tendo em vista o cumprimento de parâmetros de processamento pré-estabelecidos. Estes últimos incluíram a definição de uma taxa de aquecimento mínima da resina até à temperatura de injeção (idealmente 10 °C/min), da temperatura e da gama de pressão de injeção (190 °C e 0,02-0,5 bar, respetivamente), e da temperatura e do tempo de polimerização/cristalização da resina no molde (190 °C e 30 minutos, respetivamente). A temperatura de processamento foi selecionada tendo em consideração não só a gama de temperaturas de processamento aconselhadas para o processamento da resina CBT mas também a resistência térmica moderada das fibras de linho, razão pela qual se optou pelo processamento isotérmico à temperatura de 190 °C.

Para a caracterização mecânica destes “novos materiais” procedeu-se à determinação das propriedades à tração e à flexão de placas de polímero puro e reforçado com dois tipos de tecido, que diferem no entrelaçamento e na gramagem. O estudo foi complementado com ensaios de reologia, ensaios de humidade, ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), análise por microscopia ótica e análise por microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Os primeiros ensaios tiveram como objetivo principal a determinação da janela temporal para a impregnação da resina CBT¹ (valor intimamente relacionado com a duração da fase de injeção) e estimar a gama de pressão de injeção. Os ensaios de humidade foram realizados às fibras de linho e permitiram avaliar a evolução temporal da libertação/absorção de humidade pelas fibras. Os ensaios DSC foram realizados à resina, aos tecidos em fibra de linho e ao polibutileno tereftalato puro e reforçado, produzido por RTM. Estes permitiram conhecer o comportamento térmico da matriz e determinar algumas das suas propriedades físicas (nomeadamente o intervalo/temperatura de fusão, a temperatura de cristalização e o

¹ Tempo que a resina demora a atingir a viscosidade de 1 Pa.s quando submetida à temperatura constante de 190 °C.

grau de cristalinidade) assim como determinar a temperatura de início de degradação das fibras de linho e avaliar a influência da presença das fibras de linho e do processo de moldação por RTM no processo de polimerização/cristalização da matriz. Por último, a análise microscópica permitiu estudar a morfologia dos materiais produzidos, avaliar a adesão fibra/matriz e relacioná-las com as propriedades físicas e mecânicas determinadas pelos métodos de caracterização supramencionados.

1.4. Organização da tese

Esta dissertação encontra-se organizada em seis capítulos:

- Capítulo 1: Capítulo atual, onde é realizado o enquadramento do trabalho de investigação, apresentada a motivação para a sua realização e definidos os seus objetivos principais;
- Capítulo 2: É reunida a informação fundamental referente ao atual estado da arte de sistemas termoplásticos reativos, de fibras naturais de origem vegetal e das técnicas de processamento utilizadas no fabrico de compósitos com este tipo de materiais;
- Capítulo 3: É apresentada e fundamentada a escolha do processo de fabrico e do sistema termoplástico reativo-fibra vegetal. Este capítulo é complementado com uma descrição sumária do processo de moldação por RTM e pela apresentação das matérias-primas selecionadas e de algumas das suas propriedades/particularidades;
- Capítulo 4: É apresentada a fase de desenvolvimento e otimização do sistema de produção por RTM, bem como a fase de produção das diversas placas após otimização do sistema. Estas últimas foram submetidas, conforme mencionado anteriormente, a caracterização física, mecânica e morfológica;
- Capítulo 5: São descritos os métodos utilizados na caracterização dos materiais, os resultados experimentais obtidos e é realizada a sua análise;
- Capítulo 6: São apresentadas as conclusões do trabalho realizado e indicadas sugestões para trabalhos futuros.

Revisão da literatura

2.1. Compósitos termoplásticos reforçados com fibras contínuas

Os segmentos do mercado que eram, até há bem pouco tempo, exclusivos dos compósitos de matriz termoendurecível têm vindo gradualmente a aumentar a sua receptividade à incorporação de matrizes termoplásticas nos seus componentes. Os desenvolvimentos recentes de sistemas termoplásticos reativos e do seu processamento permitiram a sua aplicação com êxito na produção de compósitos reforçados com fibras contínuas. A incorporação de fibras vegetais como reforço, em substituição das fibras de vidro, aumenta ainda mais o leque de vantagens destes compósitos por serem de natureza renovável e terem um menor impacto ambiental, uma vez que são biodegradáveis e recicláveis (à semelhança das matrizes termoplásticas).

A produção de componentes de elevado desempenho reforçados com fibras contínuas (na forma de mantas, tecidos ou outras) é ainda uma aplicação pouco frequente na indústria dos compósitos de matriz termoplástica devido à grande dificuldade em promover uma

interface matriz-fibra de elevada qualidade, condição necessária à obtenção de compósitos com propriedades adequadas a aplicações de maior exigência. Neste contexto, é fundamental explorar o processamento reativo, uma vez que este possibilita a produção de compósitos mais amigos do ambiente e com propriedades melhoradas, por proporcionar uma impregnação adequada de fibras vegetais contínuas por uma matriz termoplástica de engenharia (como por exemplo, as poliamidas e o PBT).

2.2. Processamento reativo de compósitos termoplásticos

Há vários anos que os fabricantes e os fornecedores de polímeros e fibras de reforço têm vindo a otimizar o trinómio: materiais, propriedades e desempenho. O objetivo é o de combinar a elevada resistência e rigidez das fibras de reforço contínuas com as vantagens associadas a uma matriz termoplástica de forma a produzir compósitos adequados a aplicações estruturais. Até há bem pouco tempo era consensual ser impossível, ou pelo menos extremamente complicado devido aos constrangimentos no seu processamento, produzir um compósito termoplástico com estas características. No entanto, atualmente este é já uma realidade. Tradicionalmente, as resinas termoplásticas apresentam uma viscosidade elevada durante o processamento dos compósitos, tipicamente 10^2 - 10^4 Pa.s [1], o que requer temperaturas e pressões muito elevadas para que seja promovida a impregnação e adesão adequada das fibras de reforço. A viscosidade elevada da matriz resulta com alguma frequência, em componentes com uma elevada percentagem de vazios. Além disso, limita a percentagem de fibra incorporada no compósito (e, conseqüentemente, as propriedades do mesmo) e a dimensão e espessura dos componentes produzidos. Atualmente encontra-se disponível uma nova geração de materiais termoplásticos cujo processamento é realizado no estado líquido (viscosidade idêntica à da água) e em polimerização. Esta técnica, designada de processamento reativo, constitui uma solução alternativa às técnicas tradicionais de processamento de materiais termoplásticos que permite ultrapassar as limitações resultantes da elevada viscosidade no estado fundido dos termoplásticos tradicionais.

2.2.1. Princípio de Processamento

No processamento reativo, o reforço é impregnado com precursores poliméricos de baixo peso molecular, seguindo-se a polimerização da matriz termoplástica *in-situ* para

obtenção do polímero pretendido com elevado peso molecular. Para que a reação de polimerização seja desencadeada é necessária a presença de um sistema ativador, constituído por um ativador e um catalisador ou, simplesmente, por um catalisador adicionado ao precursor polimérico (monómero ou oligómero) numa fase anterior à de impregnação. A cinética da polimerização é influenciada pela temperatura, o tipo e a concentração de ativador e catalisador, nomeadamente, a velocidade da reação e o grau de conversão. Devido ao seu baixo peso molecular, os precursores possuem viscosidades no estado fundido extremamente baixas, permitindo uma impregnação mais rápida e adequada do reforço e uma maior qualidade nos compósitos produzidos, devido à menor quantidade de vazios retidos nos compósitos. Por outro lado, a baixa viscosidade permite utilizar pressões e temperaturas de processamento muito mais baixas, com um menor consumo de energia, mantendo conservadas as propriedades atrativas características dos materiais termoplásticos. A Figura 2.1 fornece informação referente à viscosidade no estado fundido e à temperatura de processamento de alguns precursores termoplásticos, de resinas termoendurecíveis e de polímeros termoplásticos. É possível confirmar que a viscosidade no estado fundido dos precursores termoplásticos é substancialmente inferior à dos polímeros termoplásticos e da mesma ordem de grandeza, uma ou duas ordens de grandeza inferior, dependendo dos polímeros em causa, à das resinas termoendurecíveis.

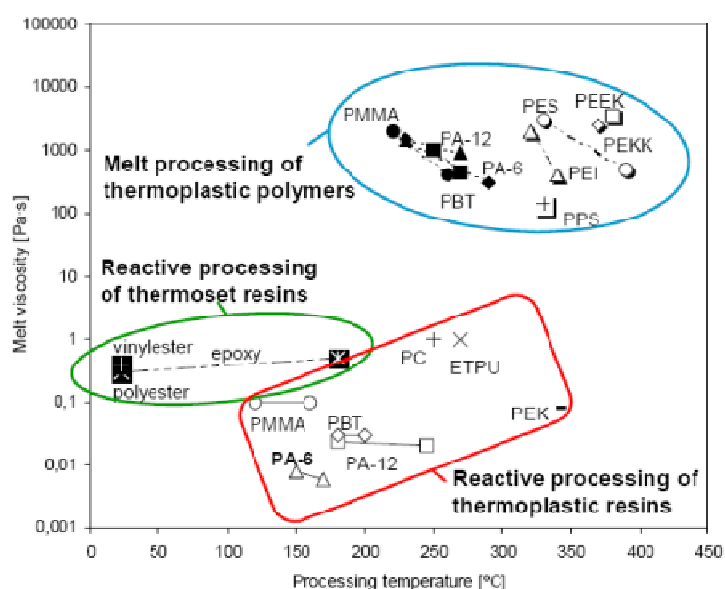


Figura 2.1: Viscosidade no estado fundido e temperatura de processamento de diferentes materiais poliméricos [32].

As técnicas de moldação líquida, específicas dos compósitos de matriz termoendurecível, tais como a moldação por RTM, a moldação por transferência de resina assistida a vácuo (VARTM:

do inglês *Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding*), a moldação por injeção reativa estrutural (SRIM: *Structural Reaction Injection Moulding*), a moldação por injeção reativa reforçada (RRIM: *Reinforced Reaction Injection Moulding*) e a moldação por infusão a vácuo (VI: *Vacuum Infusion*) podem ser utilizadas no processamento reativo de compósitos de matriz termoplástica [2]. Contudo, é necessário efetuar adaptações nos equipamentos como consequência das diferenças existentes entre o processamento reativo de polímeros termoendurecíveis e de polímeros termoplásticos. De facto, as etapas principais das técnicas de moldação líquida aplicadas a resinas termoplásticas combinadas com fibras de reforços contínuas contemplam: (i) a fusão do precursor e sua manutenção a uma determinada temperatura (ii) a colocação de uma pré-forma de fibra (manta, tecido ou outra) devidamente seca no interior de um molde fechado, (iii) a mistura do precursor com um sistema ativador, (iv) a transferência da mistura para o interior do molde (por aplicação de vácuo ou pressão tipicamente inferior a 10 bar), (v) a polimerização *in-situ* da matriz, (vi) o arrefecimento do molde (opcional, a não ser que a temperatura de processamento seja superior à do polímero final) e, por último, (vii) a etapa de desmoldação do componente [2].

Efetivamente, para que seja possível a produção em série de compósitos com elevada percentagem de fibras contínuas, impregnadas diretamente por uma matriz termoplástica líquida, têm de ser cumpridas cada uma das seguintes condições:

- 1º A viscosidade da matriz (η) durante a fase de impregnação deve ser suficientemente baixa ($\eta < 1 \text{ Pa.s}$);
- 2º Depois de finalizada a fase de impregnação do reforço, a matriz deve poder ser solidificada, quimicamente ou fisicamente, num período de tempo suficientemente curto;
- 3º A matriz final deve possuir propriedades físicas suficientemente elevadas para transmitir boa estabilidade mecânica ao componente em compósito;
- 4º A reação deverá prosseguir sem gerar quaisquer subprodutos indesejáveis.

Ao explorar a baixa viscosidade dos precursores termoplásticos polimerizados *in-situ*, podem ser respeitadas as três primeiras condições [1]. O quarto requisito de processamento, que foi estabelecido por Luisier *et al.* (2001) [33], implica que deve ser evitada a purificação, logo o grau de conversão deve ser suficientemente elevado para que os precursores poliméricos remanescentes não afetem as propriedades físicas e mecânicas do compósito. A polimerização aniónica por abertura de anel das poliamidas e a polimerização por abertura de

anel entropicamente dirigida de oligoésteres cíclicos satisfazem estes quatro requisitos [34], facto que justifica a grande dinâmica da investigação científica nesta área.

2.2.2. Vantagens

Teoricamente, o processamento reativo possibilita o fabrico de compósitos de matriz termoplástica com propriedades mecânicas superiores às características dos compósitos termoendurecíveis. Contudo, perspetiva ainda um vasto leque de vantagens adicionais, nomeadamente [35]:

- Resistência e rigidez: devido à menor viscosidade dos precursores termoplásticos é possível a incorporação de uma maior percentagem de fibra nos compósitos (até 70% em volume), permitindo assim atingir propriedades mecânicas equivalentes às dos compósitos termoendurecíveis;
- Tenacidade e tolerância ao dano: os materiais termoplásticos em geral são mais resilientes e tenazes, mais resistentes ao impacto e apresentam uma extensão na rotura muito superior à dos polímeros termoendurecíveis. Assim, estes potenciam a origem de compósitos mais tenazes e mais resistentes ao dano;
- Liberdade de projeto: apesar dos materiais termoendurecíveis poderem ser submetidos a várias técnicas de fabrico, estes só podem ser processados uma vez. Assim, uma vez terminada a reação de cura, já não é possível alterar a forma do componente produzido. Contrariamente, os compósitos de matriz termoplástica podem ser submetidos a operações posteriores de alteração de forma (por aplicação de pressão e temperatura) e de soldadura (para ligar os vários elementos que constituem o componente), permitindo criar componentes com formas tridimensionais mais complexas;
- Produtividade: os novos materiais termoplásticos permitem maiores cadências de fabrico e obrigam a um menor investimento em equipamento e capital. Os tempos de reação são ajustáveis, por controlo da temperatura de processamento e do tipo e quantidade de catalisador e ativador. A título de exemplo, na empresa *Fulcrum™ Composites Inc*, a substituição da matriz termoendurecível pela termoplástica permitiu um aumento de cinco vezes na velocidade da linha de pultrusão [35].
- Vantagens ambientais: ao contrário do que sucede no processamento de materiais termoendurecíveis, no fabrico de compósitos termoplásticos não são utilizados

solventes nem são gerados compostos orgânicos voláteis que podem ser prejudiciais à saúde (as resinas de poliéster libertam materiais voláteis para a atmosfera quando são processadas). Para além destas vantagens, os compósitos obtidos são de natureza reciclável.

O processamento reativo de compósitos de matriz termoendurecível constitui atualmente o sustentáculo da indústria mundial de compósitos, uma vez que as resinas termoplásticas reativas ainda não têm uma aplicação significativa nesta área. De facto, os termoplásticos reativos têm sido desenvolvidos essencialmente para processamento de produtos poliméricos não reforçados, e estão ainda a ser adaptados de forma a respeitarem os requisitos para o processamento de compósitos. Uma análise cuidadosa das referências consultadas demonstra uma lacuna na cooperação entre engenheiros químicos e de processamento de compósitos, embora publicações mais recentes mostrem evidências de iniciativas de cooperação entre engenheiros químicos e de produção [36, 37, 38, 39, 28, 15], o que se considera crucial para o desenvolvimento do processamento reativo de compósitos termoplásticos [2].

2.2.3. Percursos comercializados para o processamento reativo de compósitos

No processamento reativo de compósitos termoplásticos, a polimerização *in-situ* da matriz tem de originar um polímero linear de elevado peso molecular com um grau de conversão suficientemente elevado, sem gerar subprodutos indesejáveis. Apenas as polimerizações por adição de espécies mono ou bifuncionais respeitam estes requisitos. Destas, as mais comuns são a *polimerização vinílica* e a *polimerização por abertura de anel* (ROP: do inglês *Ring Opening Polymerization*) [2].

Polimerização vinílica

Os polímeros vinílicos são feitos a partir de monómeros vinílicos, pequenas moléculas que possuem na sua estrutura ligações duplas carbono-carbono. Durante a polimerização as ligações duplas são quebradas dando origem a ligações simples, das quais resultam dois eletrões livres que são usados para unir as unidades de monómeros e formar uma longa cadeia constituída por milhares de átomos de carbono unidos por ligações simples entre átomos (Figura 2.2) [2]. Exemplos de polímeros vinílicos são o polietileno (PE), o polipropileno

(PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinilo (PVC), o teflon (PTFE), o poliuretano termoplástico (TPU), entre outros.

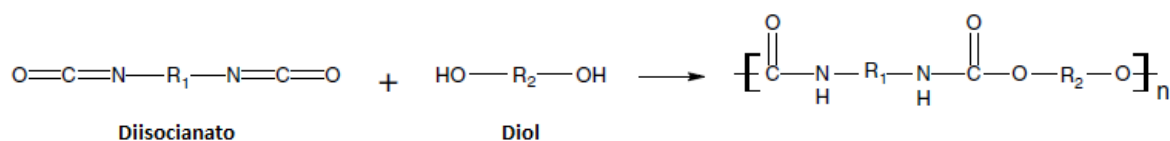


Figura 2.2: Polimerização vinílica por radicais livres do TPU [2].

Polimerização por abertura de anel (ROP)

A ROP é baseada num mecanismo de polimerização no qual moléculas em forma de anel (cíclicas) são abertas, dando origem a monómeros ou oligómeros lineares, para de seguida se ligarem e formarem polímeros de elevado peso molecular médio sem gerarem subprodutos (Figura 2.3). Inicialmente, a ROP recebeu atenção como alternativa limpa às reações de polimerização que resultam na geração de subprodutos indesejáveis ou que requerem a utilização de grandes quantidades de solventes perigosos. Em geral, a ROP permite obter pesos moleculares médios superiores aos obtidos por intermédio de reações de policondensação, para o mesmo polímero [2].

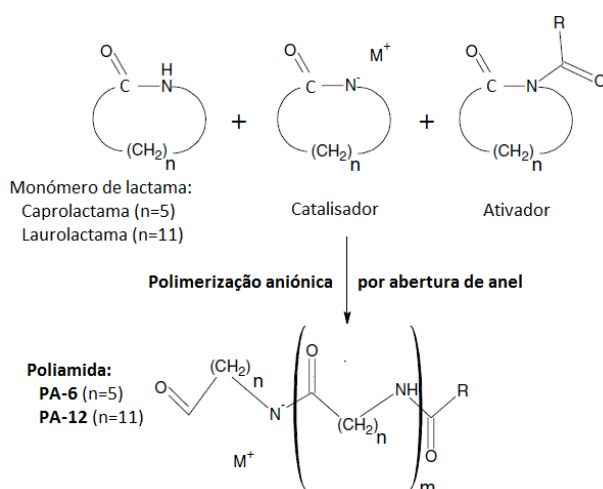


Figura 2.3: Polimerização aniônica por abertura de anel das poliamidas (adaptado de Rijswijk & Bersee (2007) [2]).

O estudo de Rijswijk & Bersee (2007) [2] apresenta uma abordagem geral aos termoplásticos de engenharia e de elevado desempenho, adequados ao processamento reativo. Neste estudo apenas foram investigados os termoplásticos reativos que respeitam os requisitos necessários para o processamento de compósitos e que já se encontram em franca fase de comercialização.

Poliuretano termoplástico (TPU)

O processamento reativo dos poliuretanos é realizado, usualmente, a partir dos seus monómeros. Nesta situação, o polímero é produzido através de uma reação de polimerização vinílica por radicais livres, na qual é proporcionada a reação de um diisocianato com um polioliol, conforme apresentado na Figura 2.2. A duração da reação é da ordem dos segundos quando proporcionada na gama de temperatura compreendida entre 60 °C e 80 °C [2]. Num passado recente, a empresa *Dow Chemical* (E.U.A) [40] desenvolveu uma nova tecnologia para o processamento reativo do poliuretano baseada num tipo de química diferente, sendo esta explorada atualmente pela empresa *Fulcrum Composites™ Incorporation* (E.U.A.) [35] para o fabrico de perfis de TPU reforçados com fibras contínuas. O processo, patenteado sob a designação *FULCRUM™ Technology*, assenta na utilização de um poliuretano termoplástico de engenharia (ETPU) e de um processo de pultrusão revolucionários (RIP: *do inglês Reaction Injection Pultrusion*) que permitem a produção de perfis estruturais com geometrias complexas. O novo polímero, desenvolvido pela empresa, permite a reversão do processo de polimerização quando se encontra no estado fundido, sendo que a reconstrução do peso molecular ocorre muito rapidamente à medida que este arrefece. Como a despolimerização, promovida pelo aquecimento, resulta numa redução drástica da viscosidade é, desta forma, proporcionada a adequada molhabilidade, impregnação e adesão de fibras de reforço contínuas e é possibilitada a incorporação de uma quantidade de fibras no compósito superior à integrada nos compósitos de matriz termoendurecível (até 70% em volume). O arrefecimento subsequente ao induzir a repolimerização e, consequentemente, a reconstrução do peso molecular, faz com que seja possível a produção de compósitos com excelentes propriedades mecânicas. Assim, os perfis apresentam propriedades de resistência e rigidez equivalentes às dos compósitos termoendurecíveis e uma melhor tenacidade e resistência ao dano. Além disso, podem ser processados a velocidades mais elevadas, podem ser remoldados, são recicláveis, não emitem compostos orgânicos voláteis e possuem uma elevada resistência química e à radiação ultravioleta. A Tabela 2.1, Figura 2.4 e Figura 2.5 fornecem uma comparação de propriedades entre alguns materiais estruturais. A sua análise permite concluir que os compósitos produzidos pela tecnologia *FULCRUM™* são uma boa opção para diversos mercados e aplicações.

Tabela 2.1: Comparação de materiais estruturais [35].

	Compósitos Termoplásticos Fulcrum™	Compósitos Termoendurecíveis	Aço	Alumínio	Madeira	Termoplásticos
Resistência à tração	+++	+++	+++	++	+	+
Resistência Específica	+++	+++	-	+	+++	++
Reciclabilidade	+++	-	+++	+++	++	+++
Resistência à Corrosão	+++	+++	+	++	+	+++
Rigidez	++	++	+++		+	+
Formabilidade	+++	-	+++	+++	+	+++

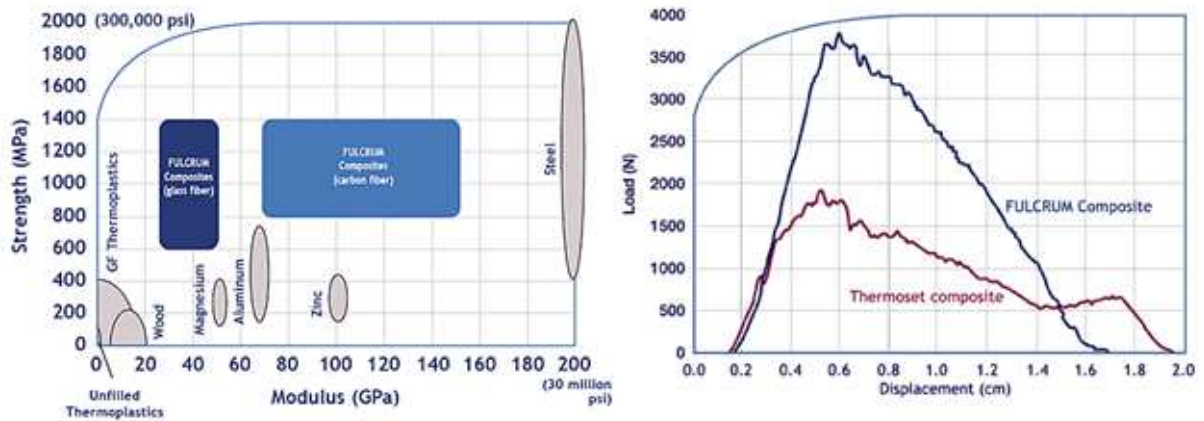


Figura 2.4: Comparação de propriedades mecânicas para alguns materiais estruturais (esquerda); Curva força-deslocamento obtida a partir de ensaios de impacto a alta velocidade (direita) [35].

A Fulcrum Composites™ sugere aplicações em equipamentos médicos, perfis estruturais, perfis de janelas, equipamento desportivo, indústria da construção civil e do mobiliário, entre outras, dos quais se apresentam alguns exemplos na Figura 2.5.

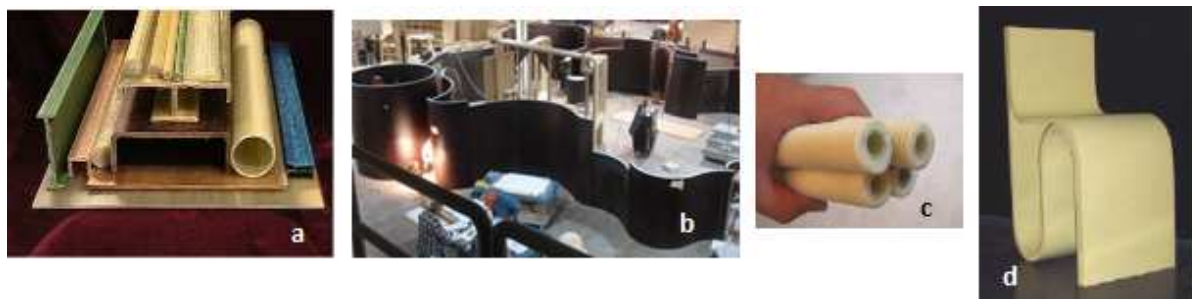


Figura 2.5: Alguns produtos standards: a) Perfis; b) Painéis; c) Tubo canelado d) Cadeira [35].

A empresa foi fundada em 2004, como um Spin-off da empresa Dow Chemicals, para explorar e acelerar a comercialização da tecnologia FULCRUM™. As duas empresas continuam

a ter uma relação muito estreita, nomeadamente no que diz respeito ao fornecimento da resina usada no fabrico dos compósitos. A *Fulcrum Composites™* adquiriu todos os ativos físicos e intelectuais da tecnologia *FULCRUM™*, incluindo as instalações de produção no Centro Nacional de Compósitos em Dayton, Ohio, e um amplo portfólio de patentes, marcas registadas e acordos comerciais. A empresa concedeu licenças de utilização da tecnologia a alguns dos seus clientes, entre eles a *Polygon Co.* [41] (fabricante de componentes de automóvel, médicos, desportivos e industriais), a *Bemis manufacturing Co* [42]. (fabricante de perfis extrudidos e produtos de moldação por injeção), a *Inline Fiberglass Ltd.* [43] (fabricante de perfis para janelas e portas) e a *Top Glass S.P.A* [44] (artigos de desporto e equipamentos agrícolas).

Poliamidas

A polimerização aniónica de lactamas (amida cíclica) é a forma mais antiga, e até agora a mais desenvolvida, para o processamento reativo de polímeros termoplásticos através de reações de ROP, representando mais de 50% da produção das poliamidas [2]. A reação de polimerização envolve a mistura dos monómeros com um sistema ativador (constituído por um ativador e um catalisador), e o seu processamento a uma temperatura que pode ser inferior ou superior à temperatura de fusão da poliamida que se pretende produzir (Figura 2.3). Devido à natureza aniónica, a reação é facilmente inibida por espécies doadoras de prótons, motivo pelo qual é estritamente necessário que a armazenagem, a preparação e o processamento dos materiais sejam realizados em ambiente absolutamente isento de humidade, usualmente em atmosfera de azoto. Além disso, os monómeros devem ser secos antes do processamento. A ROP do monómero ϵ -caprolactama em poliamida 6 (APA-6) foi descoberta no início da década de 40 do século passado e desde essa data que a tecnologia tem vindo a ser explorada comercialmente pelas empresas *BASF* [45], *Bayer* [46] e *DSM* [47]. Por outro lado, a polimerização aniónica do monómero lauro lactama em poliamida 12 (APA-12) só recentemente adquiriu maior interesse, devido essencialmente ao trabalho desenvolvido pela empresa *EMS Chemie A.G.* e pela *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, ambas localizadas na Suíça [2].

Nos parágrafos seguintes são apresentados os precursores poliméricos e o processamento reativo das poliamidas 6 e 12. A moldação por injeção reativa da poliamida 6 reforçada com fibras curtas é conhecida e usada há vários anos [34]. Mais recentemente tem sido realizada investigação referente à poliamida 6 reforçada com tecido de fibra de vidro

[48, 49, 50, 4]. Contudo, a poliamida 6 possui uma maior quantidade de monómero residual (que não reagiu) e uma menor estabilidade dimensional na presença de humidade, do que a poliamida 12. Por estes motivos, inicialmente a investigação em poliamidas reforçadas com fibras contínuas centrou-se na poliamida 12 reforçada com fibras de carbono [33, 23, 6, 1]. A principal desvantagem do processamento reativo desta poliamida é a baixa velocidade de reação quando a temperatura de processamento é inferior à temperatura de fusão do polímero, o que conduz a ciclos de produção de duração inaceitável. Por outro lado, a utilização de uma temperatura de processamento superior à de fusão do polímero requer o arrefecimento do molde e, consequentemente, um ciclo térmico completo (aquecimento e arrefecimento) para garantir a solidificação e cristalização da matriz [33].

Poliamida 6 aniónica (APA-6)

A poliamida 6 aniónica (APA-6) é produzida a partir do monómero ϵ -caprolactama (também designado de lactama 6 - símbolo L6), um composto químico de fórmula molecular $C_6H_{11}NO$, que possui seis átomos de carbono na sua estrutura. A ROP do ϵ -caprolactama ($T_f=69^\circ C$) em poliamida 6 ($T_f=225^\circ C$) deve ser realizada a uma temperatura compreendida entre 130 e 170°C. Nestas condições pode ser obtido um grau de conversão até 99,3%, entre 3 e 60 minutos, dependendo do tipo e quantidade de ativador e catalisador adicionado [2]. Como o processamento ocorre a uma temperatura inferior aos pontos de fusão e de cristalização do polímero final, os mecanismos de polimerização e cristalização ocorrem em simultâneo, resultando numa APA-6 com cerca de 40-50% de cristalinidade [32]. A reação é exotérmica conduzindo a um aumento de temperatura durante a polimerização na ordem dos 20-40°C [51].

Alguns processos reativos para obtenção da APA-6 reforçada foram já desenvolvidos, outros estão em fase de desenvolvimento, nomeadamente: RRIM, SRIM, RIP, RTM, VARTM e VI [24, 2]. Desde há alguns anos que a universidade Holandesa *Delft University of Technology* se dedica à investigação e desenvolvimento do processo de infusão a vácuo para o fabrico de componentes estruturais de elevada dimensão, em particular para a produção de pás de turbinas eólicas, concebidas tradicionalmente em compósito de matriz termoendurecível [48, 32, 50, 4]. A Figura 2.6 ilustra algum do trabalho experimental que está a ser conduzido nessa universidade onde, para além do desenvolvimento do processo de infusão a vácuo, também está a ser desenvolvida a técnica de enrolamento filamentar [52].

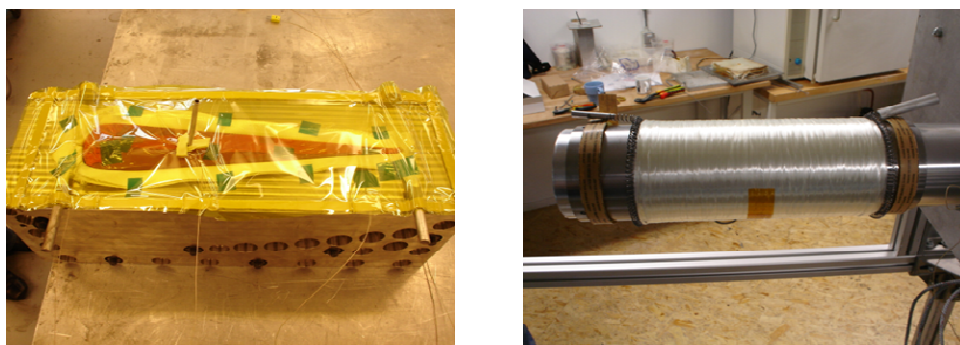


Figura 2.6: Protótipo para a produção de pá de turbina eólica em APA-6 reforçada pela técnica de infusão a vácuo (esquerda); Produção de tubos de paredes finas em APA-6 reforçada com fibra de vidro pela técnica de enrolamento filamentar (direita) [52].

A empresa *DSM Fibre Intermediates B.V.* (Holanda) [53] é líder mundial no fornecimento e na tecnologia de produção do caprolactama. De facto, a tecnologia desenvolvida, por esta empresa, permite a despolimerização completa da poliamida 6 em caprolactama de qualidade virgem, de uma forma económica. A empresa produz e comercializa dois tipos de caprolactama: (i) o desenvolvido especificamente para processamento via polimerização aniónica, sob designação comercial *AP-Caprolactam*; e (ii) o caprolactama *standard* utilizado na produção da poliamida 6 via polimerização hidrolítica (método tradicional de produção). A empresa também comercializa um copolímero em bloco de poliamida 6/elastómero, designado comercialmente de *NYRIM®*. Baseado na polimerização aniónica do monómero *AP-Caprolactam*, este copolímero além de apresentar uma menor contração no molde é a escolha ideal em aplicações que requerem excelente tenacidade, resistência à abrasão e à fadiga, sendo particularmente adequado para ambientes sujeitos a baixas temperaturas [53].

A empresa *Brüggemann Chemical* (Alemanha) é também considerada uma das maiores produtoras e fornecedoras a nível mundial do caprolactama para polimerização aniónica. Atualmente, é vendedora e distribuidora exclusiva da *DSM Fibre Intermediates*. De facto, adquiriu à *DSM* o negócio *RIM Nylon* (moldação por injeção com reação para obtenção de copolímeros em bloco de Nylon) e o comércio mundial do negócio do *AP-Caprolactam*, em 2003 e 2004, respetivamente. Os produtos comercializados incluem o monómero caprolactama assim como todos os aditivos necessários à produção da APA-6 e do copolímero *NYRIM®*.

Caprolactama para polimerização aniónica: Como já foi referido anteriormente, a polimerização aniónica do caprolactama é inibida por pequenas quantidades de humidade.

Por conseguinte, devem ser usadas matérias-primas isentas de humidade e o processamento deve decorrer sem influência da mesma. O *AP-Caprolactam* possui uma percentagem de humidade muito inferior ao caprolactama *standard* (<100 ppm), tornando-o indicado para polimerização aniónica. O produto pode ser fornecido na forma líquida ou no estado sólido. Para impedir qualquer absorção de humidade e aglomeração durante o armazenamento e transporte, o caprolactama líquido é armazenado e transportado sob atmosfera de azoto, enquanto o sólido é embalado, sob atmosfera de azoto, em sacos de polietileno revestidos com uma película em alumínio. São três os produtos comercializados pela empresa: *AP-Caprolactam liquid*, *AP-Caprolactam solid* (distribuidor oficial da *DSM Fibre Intermediates*) e *AP-Nylon® Caprolactam solid* (marca própria da *Bruggemann Chemical*).

Aditivos para obtenção da APA-6: Os aditivos necessários para promover a reação de polimerização do AP-caprolactama em APA-6 incluem o catalisador e o ativador. Os catalisadores mais utilizados são o *Bruggolen® C1* e o *Bruggolen® C10* (fornecidos na forma de flocos). Os ativadores são: o *Bruggolen® C20* (fornecido na forma de pó), o *Bruggolen® C 20P* (fornecido na forma de grânulos) e o *Bruggolen® C230* (fornecido na forma líquida). Em 2011, a empresa *Bruggemann Chemical* lançou um novo produto, o sistema ativador líquido *Bruggolen® TP C 1001*. Além de não ser tóxico, ao contrário dos sistemas anteriores aos quais está associada alguma toxicidade, este confere à poliamida 6 uma maior resistência ao impacto e uma maior extensão na rotura.

Aditivos para obtenção do NYRIM®: Como já foi referido anteriormente, o NYRIM® é uma poliamida modificada com elastómero, produzida usualmente pelos processos RIM e moldação rotacional. À semelhança da APA-6 é compatível com vários tipos de reforço (por exemplo, fibras de vidro) e cargas minerais, podendo ser processada por técnicas de moldação líquida como a infusão a vácuo, a pultrusão reativa, a RRIM, entre outras. Contém, usualmente, 10 (NYRIM® 1000) a 40 % (NYRIM® 4000) de elastómero polimerizado, dependendo dos requisitos específicos referentes às propriedades requeridas para o componente final. A sua produção requer, pelo menos, os aditivos constantes na tabela seguinte (Tabela 2.2).

Tabela 2.2: Aditivos para produção do NYRIM®.

Produto (designação comercial)	Função
<i>Bruggolen® C1</i>	Catalisador, fornecido na forma de flocos.
<i>P1-30 Pre-polymer</i>	Ativador. Componente elastomérica para a modificação específica da resistência ao impacto, fornecido no estado líquido.
<i>Foam Stabilizer</i>	Estabilizador de espuma, auxiliar de processamento.
<i>Bruggolen® P130 Bruggolen® P12</i>	Desmoldante, auxiliar de processamento.

A produção da APA-6 ou do copolímero NYRIM® é sempre realizada em atmosfera de azoto e envolve cinco estágios: (i) fusão do caprolactama; (ii) preparação de duas soluções reativas (solução A e a solução B); (iii) mistura rápida das duas soluções; (iv) vazamento da mistura reativa num molde aquecido e; por último, (v) polimerização e cristalização. Na produção da APA-6 a solução A é de caprolactama com ativador e a solução B é de caprolactama com catalisador. Na produção do copolímero NYRIM® a primeira solução é uma mistura de caprolactama, pré-polímero, estabilizador de espuma e desmoldante, e a segunda é de caprolactama com catalisador. Caso sejam utilizados reforços/cargas, estes devem ser adicionados na primeira solução. Na Figura 2.7 é apresentado um diagrama esquemático do equipamento experimental (RIM) aplicado à produção deste copolímero.

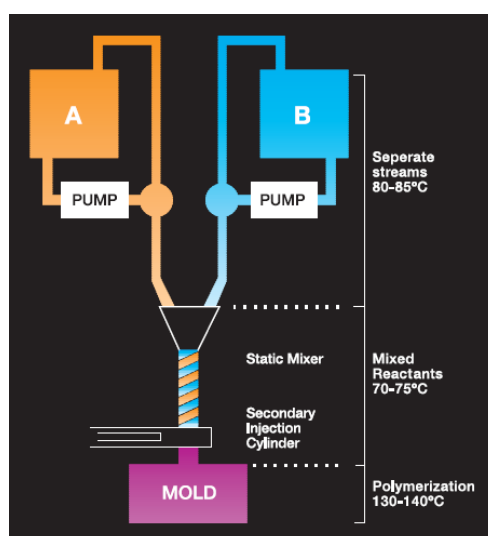


Figura 2.7: Diagrama esquemático do equipamento RIM utilizado na produção de componentes com o NYRIM® [53].

Poliamida 12 aniónica (APA-12)

A poliamida 12 aniónica (APA-12) é polimerizada a partir do monómero ω -laurolactama (também designado de lactama 12 - símbolo L12) utilizando ativadores e catalisadores, tal como na produção da APA-6. Este monómero possui 12 átomos de carbono, fórmula química $C_{12}H_{23}NO$ e uma temperatura de fusão de 154 °C. Ao contrário do que sucede com a APA-6, a polimerização deve ser conduzida a uma temperatura superior à temperatura de fusão do polímero final ($T_f=175^\circ C$), com o objetivo de aumentar a velocidade de reação e evitar a cristalização prematura. A temperatura de processamento aconselhada varia entre 180-250°C, sendo necessária uma etapa adicional de arrefecimento do molde antes de proceder à desmoldação do componente [2]. A duração da polimerização pode variar de segundos a minutos, em função do tipo e da concentração de ativador e de catalisador, que em conjunto com a temperatura influenciam a cinética da polimerização e o peso molecular final. À temperatura de 200 °C, e antes de se iniciar a polimerização, a viscosidade do sistema reativo (mistura do monómero com o ativador e o catalisador) é de 1mPa.s, enquanto a da poliamida 12 ronda os 50 000 Pa.s [54], o que possibilita a infiltração eficaz de uma elevada fração volúmica de fibra. À semelhança do que sucede na polimerização da APA-6, as matérias-primas devem possuir uma baixa percentagem de humidade e o seu armazenamento, manuseamento e processamento deve ser realizado em atmosfera protetora de azoto [2]. O laulactama, tal como o caprolactama, pode ser copolimerizado aniõnicamente de modo a obter propriedades específicas para o polímero final.

A primeira lactama 12 polimerizada aniõnicamente foi desenvolvida pela empresa *EMS Chemie A.G.* (Suíça) e teve as suas primeiras aplicações na indústria automóvel e outras áreas de transporte. Os primeiros sistemas reativos desenvolvidos, ainda comercialmente disponíveis, requerem a preparação prévia de duas soluções reativas: uma solução de lactama com catalisador e outra de lactama com ativador. O tempo de vida destas soluções é relativamente curto, pois vão polimerizando lentamente no interior dos reservatórios onde são armazenadas até serem processados. Recentemente, a empresa desenvolveu um novo sistema ativador líquido que já contém na sua formulação o ativador e o catalisador (e um solvente), designado de *Grilonit LA*, que permite o armazenamento indefinido em atmosfera inerte e evita a pré-mistura dos materiais. A Figura 2.8 ilustra o processo de moldação líquida utilizado pela empresa *EMS Chemie*. O sistema ativador líquido, *Grilonit LA*, é mantido à temperatura ambiente para evitar a sua degradação. Os dois componentes do sistema reativo, monómero fundido e líquido ativador, são mantidos em atmosfera protegida de azoto

devido à influência negativa da humidade e do oxigénio. O reforço tem de ser previamente submetido a uma operação de secagem para remoção de qualquer humidade remanescente. Imediatamente antes da injeção, ocorre a mistura, na proporção adequada, do monómero fundido com o sistema ativador líquido numa cabeça misturadora estática. Este sistema reativo requer ainda que a polimerização seja realizada em condições isotérmicas para que seja económico. Terminada a polimerização dá-se o arrefecimento do molde para que sejam promovidas a solidificação e cristalização do material, sendo que o componente só poderá ser desmoldado quando atingir uma temperatura suficientemente abaixo do ponto de fusão da poliamida 12 ($T_f=175^\circ\text{C}$).

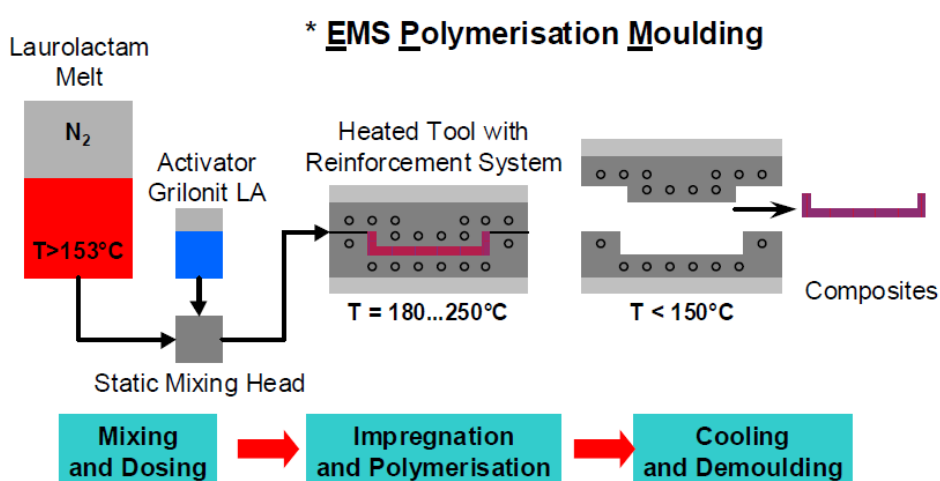


Figura 2.8: Diagrama esquemático do processamento reativo de compósitos de matriz Poliamida 12 [55].

Os processos de RIP [56, 57] e de RTM [23, 6, 1, 25] têm vindo a ser desenvolvidos por instituições como a *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (Suíça), a *National University of Ireland* (Irlanda) e o *Institut fur Verbundwerkstoffe* (Alemanha). A Figura 2.9 mostra um quadrante do piso de um automóvel desenvolvido na *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, pela técnica de processamento RTM, bem como o molde utilizado na sua produção.

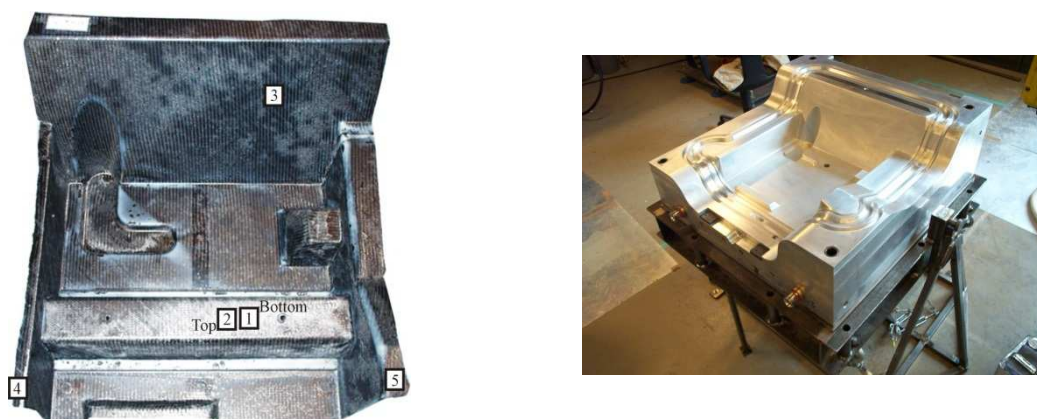


Figura 2.9: Quadrante de piso de automóvel em APA-12 reforçado com tecido de fibra de carbono (esquerda); Molde em alumínio utilizado na produção do quadrante (direita) [54, 25].

Polibutileno Tereftalato Cíclico (pCBT)

Um desenvolvimento mais recente e comercialmente relevante é o da preparação de oligómeros de butileno tereftalato cíclico (CBT), para a produção do polímero linear semicristalino de engenharia polibutileno tereftalato (PBT), via ROP. Ainda que as primeiras patentes destes precursores se reportem à década de 90 do século passado, apenas muito recentemente os oligómeros de CBT ficaram comercialmente disponíveis [58, 59]. De facto, a síntese de poliésteres macrocíclicos e a respetiva ROP foi desenvolvida inicialmente por *Daniel Brunelle* e o seu grupo de investigação da empresa *General Electric* (EUA), no final de 1980 e início de 1990, e deu origem a dezenas de patentes e publicações. Apesar do objetivo inicial do estudo se centrar unicamente no processamento reativo de policarbonatos (PC), foi também desenvolvido o processamento reativo do polietileno tereftalato (PET) e do PBT [60].

A empresa *Cyclics Corporation* (EUA) [61] conhecida pelas suas inovações na área dos materiais poliméricos, produz e comercializa os precursores poliméricos do PBT para aplicações tão diversas como elétricas, desportivas, de transporte e para a indústria automóvel, sob a designação comercial de *CBT[®] resins*. A empresa foi fundada em 1999, após aquisição dos direitos das patentes relacionadas com a tecnologia dos oligómeros cíclicos à *General Electric* [18]. Embora as primeiras patentes se reportem aos policarbonatos, foram os termoplásticos de poliéster, mais especificamente a resina CBT, a aposta principal desta empresa [62, 2]. A ROP do CBT em PBT é uma reação entropicamente dirigida e, consequentemente, aproximadamente atérmica, que requer a adição de um catalisador específico, sendo que os mais eficientes são à base de estanho ou titanato. Na presença do catalisador os anéis macrocíclicos abrem-se e ligam-se entre si para formar as

macromoléculas de elevado peso molecular, sem libertação de energia nem de compostos orgânicos voláteis (Figura 2.10). Sendo a reação de natureza atérmica não são gerados pontos quentes em zonas localizadas do molde, normalmente responsáveis pela degradação térmica ou por propriedades heterogêneas no polímero produzido [18]. Por outro lado, a não libertação de compostos voláteis durante a reação de polimerização contribui para a redução da quantidade de vazios e para um melhor acabamento superficial dos compósitos produzidos.

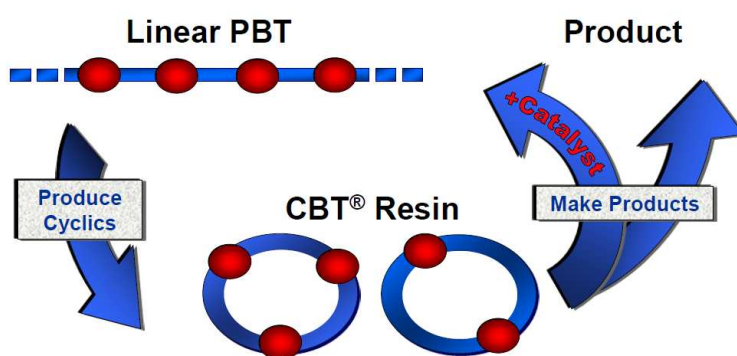


Figura 2.10: Tecnologia de produção dos oligómeros de CBT [63].

Tal como acontece com o PBT, as resinas CBT devem ser submetidas a uma operação prévia de secagem, para remoção da humidade residual, uma vez que esta pode interferir com a reação de polimerização. Pelo mesmo motivo, o processamento deve ser realizado em atmosfera isenta de humidade [64], sob vácuo ou em atmosfera inerte (azoto) [63, 65, 66, 18]. A resina é fornecida na forma sólida (pó, grânulos ou flocos) e não tem uma temperatura de fusão única mas um intervalo de fusão que se situa entre 120-160 °C [18], pois consiste numa mistura de oligómeros macrocíclicos com temperaturas de fusão diferentes (de dímeros a hexâmeros). Como o PBT tem uma temperatura de fusão ($T_f=225^{\circ}\text{C}$) superior à do seu precursor polimérico, e sendo a ROP atérmica, é aberta a possibilidade de processamento em condições isotérmicas, ou seja, a uma temperatura constante e inferior à temperatura de fusão do PBT [18, 67]. Esta é uma clara vantagem em relação ao processamento reativo da poliamida 12, que não pode ser processada isotermicamente, e ao da poliamida 6 cuja reação de polimerização é de carácter fortemente exotérmico [18, 2]. Por outro lado, como o material cristaliza e solidifica durante a reação de polimerização não existe a necessidade de arrefecer as ferramentas para proceder à desmoldação dos componentes, o que é uma enorme vantagem económica pois conduz à poupança de energia e a ciclos de produção mais curtos. Estes motivos justificam a seleção preferencial desta forma de processamento por parte da indústria [15]. A temperatura aconselhada para o processamento isotérmico situa-se

usualmente entre os 180 e os 200 °C, para que se verifique um compromisso razoável entre as taxas de polimerização e de cristalização. De facto, o aumento de temperatura favorece a taxa de polimerização mas, em contrapartida, a cristalização passa a processar-se mais lentamente. A resina apresenta uma viscosidade inicial no estado fundido extremamente baixa, cerca de 30 mPa.s a 190 °C [68, 63]. Na Figura 2.11 é apresentado um exemplo de perfil de viscosidade em função da temperatura. De salientar que este além de depender temperatura de processamento depende também da mistura de oligómeros que constitui a resina. Esta viscosidade inicial tipo água (*water-like viscosity*) além de proporcionar uma rápida e excelente molhabilidade das fibras de reforço, permite a incorporação de uma maior quantidade de fibras no compósito e a utilização de pressões muito baixas no processo de moldação. O maior volume de fibra torna possível reprojetar/redesenhar as peças em termos de peso, sem comprometer as suas propriedades mecânicas.

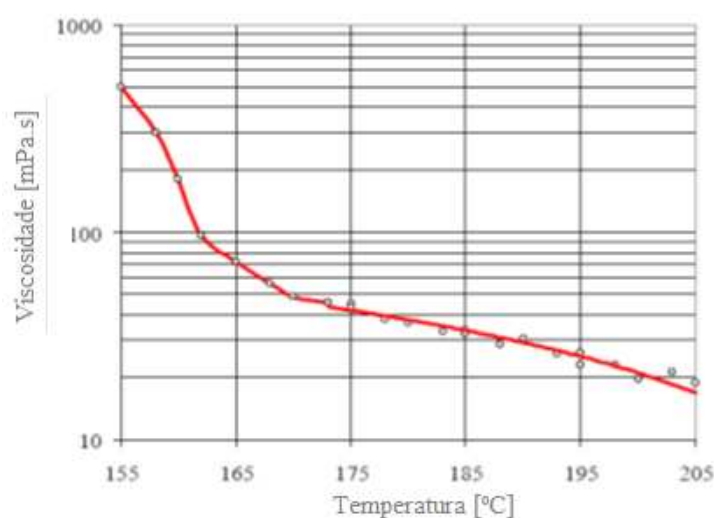


Figura 2.11: Perfil de viscosidade da resina CBT® em função da temperatura [63].

A resina CBT® pode ser adquirida em duas formulações distintas: os sistemas *monocomponente*, que já incluem o catalisador na sua formulação química; e os sistemas *bicomponente*, em que o catalisador tem de ser misturado com a resina durante a fase de fabrico, imediatamente antes da introdução da mistura no molde. No sistema monocomponente a resina catalisada começa a polimerizar logo que se encontra no estado fundido. A empresa *Cyclics Corporation* disponibiliza no seu *website* [61] informação sobre os produtos que comercializa, nomeadamente sobre as resinas CBT®100, CBT®500 e o sistema monocomponente CBT®160. De salientar que a primeira é uma resina *standard* enquanto as duas últimas foram desenvolvidas especificamente para a produção de compósitos. No que respeita à duração da reação de polimerização esta é ajustável, de segundos a vários minutos,

dependendo naturalmente da temperatura e do tipo e concentração de catalisador utilizados. Existe uma grande variedade de catalisadores que podem ser usados com a resina CBT[®]. A seleção do catalisador depende essencialmente do processo de fabrico e da dimensão dos componentes que se pretendem produzir. Na Tabela 2.3 são apresentados alguns dos catalisadores usados com as resinas CBT[®]. Para cada sistema reativo (resina CBT[®] com catalisador) são indicados os parâmetros de processamento (temperatura e tempo de polimerização) e os processos de moldação recomendados.

Tabela 2.3: Exemplo de catalisadores que podem ser combinados com a resina CBT[®], parâmetros de processamento e processos de moldação recomendados [69].

Catalisador	Designação de desenvolvimento "Cyclics"	Forma à T _{amb}	Designação Comercial: Sistemas monocomponente	Tempo de polimerização (190 °C; 0.3 mol% Sn)	Processos de moldação recomendados
Nenhum	XB0	Sólida	CBT [®] 500	--	--
FASCAT 4101 FASCAT 4105	XB3	Sólida	CBT [®] 160	20-30 min	RTM VB Moldação por compressão
FASCAT 4100	XB8	Sólida	XL-103	2 hours	VB
FASCAT 4102	XB6	Líquida	--	5 hours	I&D RTM VI

Na Figura 2.12 é possível confirmar a influência do tipo de catalisador e da temperatura de processamento na duração da reação de polimerização do CBT.

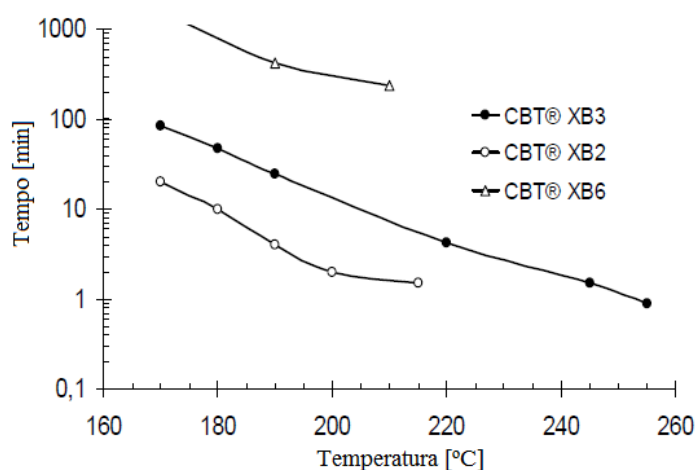


Figura 2.12: Influência do tipo de catalisador na duração da ROP da resina CBT em PBT [63].

Segundo a empresa *Cyclics Corporation*, as resinas CBT[®] não restringem a escolha do processo de produção, pois podem ser usadas na maioria dos processos que utilizam resinas termoendurecíveis ou termoplásticas. Isto porque as resinas são fornecidas na forma de grânulos à temperatura ambiente, quando fundem apresentam uma baixa viscosidade como as termoendurecíveis, mas são termoplásticos. A empresa indica a sua aplicabilidade em processos como a moldação rotacional, extrusão, moldação por injeção, moldação por compressão, moldação por câmara/saco de vácuo (VB: do inglês *Vacuum Bagging*), RTM, VARTM, RIM, RRIM, SRIM, RIP, tecnologias de pré-impregnados, entre outros [54, 63, 70]. A elevada compatibilidade, quando combinada com numerosos polímeros, aditivos e sistemas de reforço, torna as resinas CBT úteis em diversas aplicações. Alguns aditivos e fibras de reforço conhecidos como sendo geralmente compatíveis com estas resinas são: fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de basalto, carbonato de cálcio (tratado com ácido esteárico), talco, pigmentos, retardadores de chama, estabilizadores térmicos, desmoldantes, entre outros. O grau de polimerização depende dos aditivos e do reforço, dos tratamentos superficiais (*sizing*), da temperatura e do tempo de processamento e do tipo de catalisador [71]. A Figura 2.13 mostra esquematicamente as principais diferenças no *set-up* e no processamento de compósitos pela técnica RTM para sistemas monocomponente e bicomponente. O primeiro sistema está associado a uma maior simplicidade do equipamento, enquanto o segundo, apesar de requerer equipamentos de medição e mistura, permite uma maior flexibilidade relativamente ao tipo de catalisador e ao tempo disponível para preparar a produção, uma vez que a polimerização só tem início após a mistura dos dois componentes.

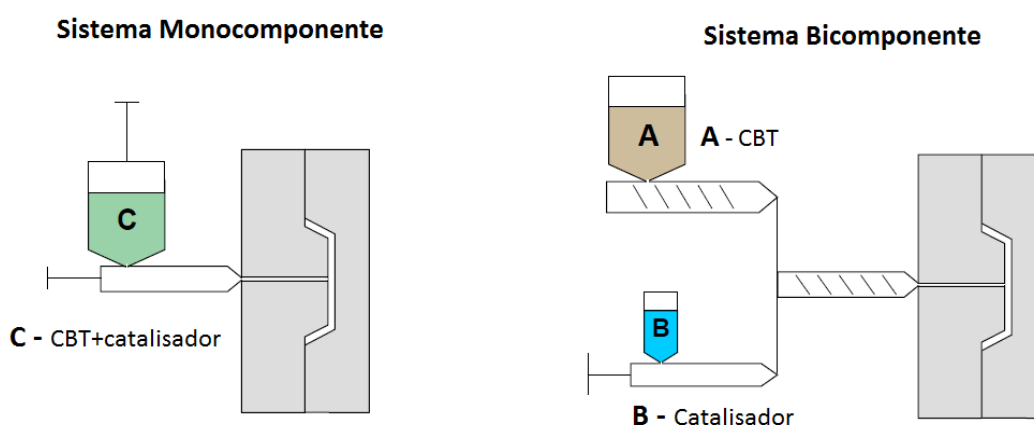


Figura 2.13: Processamento RTM para sistemas monocomponente e bicomponente, adaptado de *Cyclics Corporation; Allied Composites Technologies (2009) [70]*.

Devido às suas propriedades únicas e às inúmeras vantagens de processamento, esta resina está a revolucionar a indústria dos compósitos para aplicações que requerem baixo

peso, elevada resistência à temperatura, excelente resistência química, elevada resistência ao impacto e melhor resistência à fadiga. Atualmente, estão a ser desenvolvidos compósitos reforçados com fibras de vidro e de carbono para aplicações mais exigentes nas indústrias eólica, construção, naval, automóvel e desporto [70]. Neste sentido, a *Cyclics Corporation* estabeleceu parcerias com várias empresas, nomeadamente com a *Dow Automotive* (EUA), *Basf* (Alemanha), *Alcan Composites* (EUA), *P-Group Srl* (Itália), *Ahlstrom Glassfibre Oy* (Finlândia), *Davy Process Technology* (Reino Unido) e *Allied Composites Technologies* (EUA), entre outras. Como exemplo, refere-se a parceria estabelecida em 2004 entre as empresas *Cyclics Corporation* e a *Ahlstrom Glassfibre Oy* com o objetivo de investigar e desenvolver novos materiais compósitos para aplicação nas indústrias eólica (pás das turbinas) e naval. O acordo contempla a utilização da resina CBT em combinação com as fibras de vidro *Ahlstrom*, processadas por vários processos de moldação, para obtenção dos compósitos pretendidos. A combinação dos dois materiais é referenciada como sendo uma grande oportunidade para produzir compósitos com propriedades mecânicas semelhantes aos de matriz epoxídica, mas mais tenazes, num processo livre de solventes e que respeita os exigentes requisitos da regulamentação ambiental e de segurança no trabalho. Note-se que a *Ahlstrom Glassfibre Oy* [72] tem sido um dos principais fornecedores de fibra de vidro para a produção de pás para turbinas eólicas, desde o início de 1980. De facto, graças ao seu profundo *know-how* sobre fibras de vidro e seu comportamento em laminados concebidos para aplicações para a energia eólica, tem sido capaz de desenvolver, conjuntamente com os seus clientes e parceiros, soluções com propriedades superiores aos materiais tradicionais. A Figura 2.14 mostra uma representação esquemática do equipamento experimental VARTM desenvolvido pelas duas empresas, bem uma fotografia de uma pá eólica produzida por este processo.

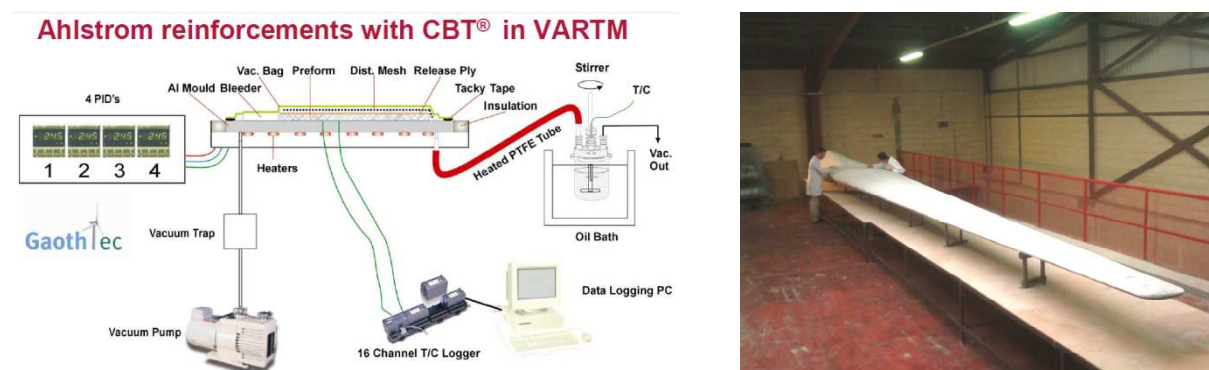


Figura 2.14: Representação esquemática do VARTM de compósitos com resina CBT® reforçada com fibras de vidro Ahlstrom (esquerda); exemplo de aplicação na indústria eólica (direita) [63].

Por outro lado, a aliança estabelecida em 2002 entre a empresa *Dow Automotive* e empresa *Cyclics Corporation* visou o desenvolvimento de resinas CBT[®] para aplicação específica na indústria automóvel. As atividades de investigação e desenvolvimento centraram-se num determinado número de aplicações estruturais, assim como em áreas de dissipação de energia de colisão e proteção de ocupantes. Os processos de fabrico incluem a moldação por compressão e por injeção. Para além das atividades de investigação e desenvolvimento conduzidas pelas empresas supramencionadas, são conhecidos inúmeros trabalhos de investigação conduzidos por diversos investigadores de instituições de ensino superior e de centros de investigação, nomeadamente da *University of Delaware* (E.U.A), *University of Limerick* (Irlanda), *National University of Ireland* (Irlanda) [22], da *Kaiserslautern University of Technology* (Alemanha) [73, 74], da *Universiti Sains Malaysia* (Malásia) [16, 59] e da *Katholieke Universiteit Leuven* (Bélgica) [75, 29, 67, 28, 18]. Estes incluem o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras de vidro, carbono, basalto e nanotubos de carbono, recorrendo a técnicas como a moldação por compressão, a pultrusão, a moldação por transferência de resina, a infusão a vácuo, entre outras. No sentido de otimizar as propriedades dos compósitos produzidos, a referida investigação esteve focada inicialmente na otimização dos parâmetros de processamento. Atualmente os esforços estão direcionados para o desenvolvimento de técnicas de modificação física e/ou química da matriz, de modo a reduzir a fragilidade induzida pelo processamento isotérmico, e de tratamentos superficiais a aplicar nas fibras de reforço (*sizing*) para promover uma boa adesão na interface fibra/PBT. Dado que esta resina foi a selecionada para utilização neste trabalho de investigação, será feita uma descrição mais detalhada no subcapítulo 3.3.

2.2.4. Janela temporal para o processamento

Um aspeto importante da utilização de termoplásticos reativos é a janela temporal de processamento. As técnicas tradicionais de processamento de termoplásticos são caracterizadas por ciclos de produção constituídos essencialmente por três etapas: (i) aquecimento e fusão do polímero; (ii) consolidação e (iii) arrefecimento para promover a solidificação. O processamento reativo incorpora uma etapa adicional de polimerização, que tem uma influência decisiva na janela temporal de processamento. No processamento de reativo de compósitos, uma fase crucial é a impregnação do reforço. Como exposto anteriormente a impregnação direta deve ser realizada antes da viscosidade da mistura reativa atingir 1 Pa.s, o que limita seriamente a janela temporal para realizar esta operação.

Desta forma, define-se a janela da impregnação como sendo o tempo que a mistura reativa demora a atingir 1 Pa.s. Embora este limite seja mais uma linha de orientação do que uma condição rigorosa, serve para ilustrar a dependência da janela da impregnação sobre os parâmetros de processamento. A Figura 2.15 mostra a evolução da viscosidade em função do tempo e da temperatura para o sistema reativo lactama 12 - líquido ativador. O limite inferior de temperatura para o processamento corresponde naturalmente à temperatura de fusão dos monómeros (154 °C). A evolução da viscosidade é determinada pela cinética da reação de polimerização e como a velocidade da reação aumenta com a temperatura, a janela temporal para a impregnação diminuiu.

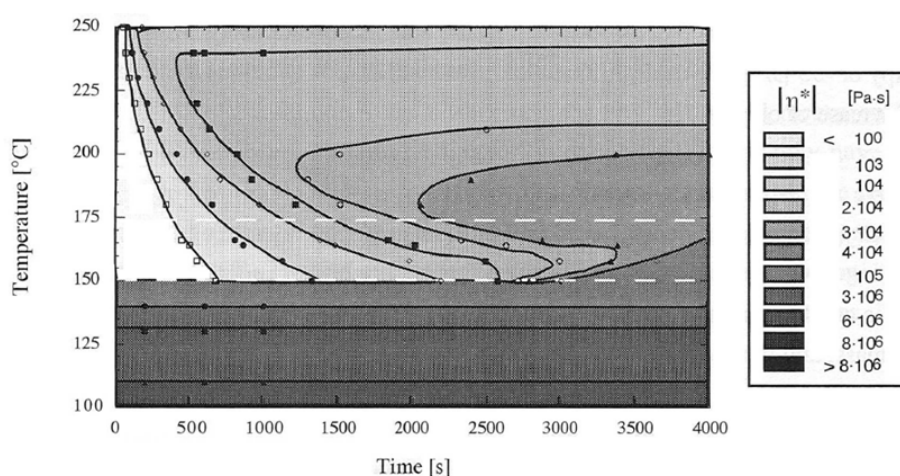


Figura 2.15: Viscosidade em função do tempo e temperatura para o sistema L12-líquido ativador durante a reação de polimerização aniônica. As linhas a tracejado branco referem-se às temperaturas de fusão do monômero e do polímero [33].

Conforme mencionado anteriormente, a cinética da reação não é determinada unicamente pela temperatura mas também pelo tipo e quantidade do sistema ativador/catalisador. Ademais, é necessário encontrar uma solução de compromisso entre a janela de impregnação e a duração total do ciclo de produção, que depende do tempo para atingir a conversão de equilíbrio. A produção de compósitos reforçados com fibras contínuas requer a seleção de um sistema ativador/catalisador que promova uma taxa de polimerização suficientemente baixa durante a fase de impregnação das fibras de reforço e que, uma vez terminada esta fase, desencadeie uma velocidade de polimerização suficientemente elevada para que o ciclo de produção seja o mais curto possível [19].

Para além da janela de impregnação e do tempo de polimerização, a produção do compósito é também dependente da solidificação da matriz. Quando a matriz é semicristalina, este processo de solidificação inclui igualmente a cristalização. Na Figura 2.16

é apresentado o diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (diagrama TTT) para a produção de APA-12. O processamento a uma temperatura inferior à de fusão do polímero (174 °C) permite a solidificação à temperatura de processamento e, desta forma, o processamento isotérmico. Desta forma, é evitada a etapa adicional de arrefecimento prévio do molde para desmoldação do componente, o que torna esta forma de processamento mais atrativa para a indústria. Contudo, a grande desvantagem do processamento isotérmico é a temperatura de reação relativamente baixa que, por conseguinte, conduz a um aumento do tempo de polimerização. Para os sistemas reativos CBT e ϵ -caprolactama (L6) este aumento não é muito significativo. No entanto, a viabilidade do processamento isotérmico para o sistema L12 está excluída uma vez que conduz a tempos de processamento inaceitáveis.

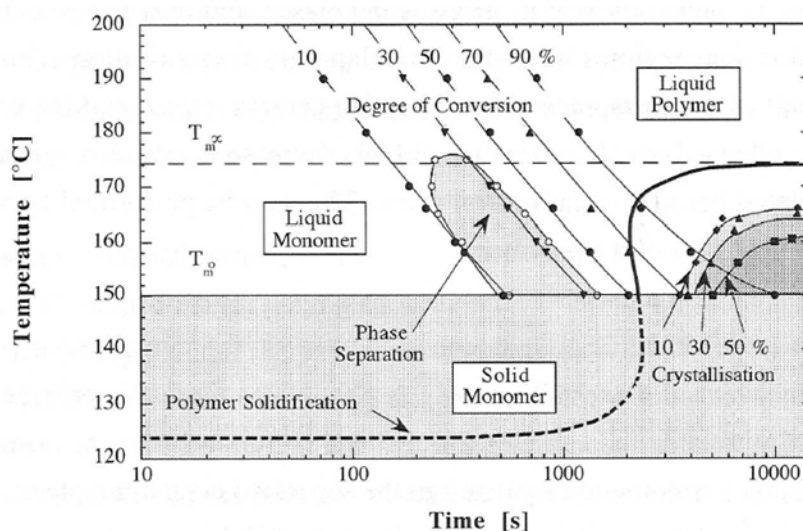


Figura 2.16: Diagrama TTT para a polimerização aniônica do monómero L12 com líquido ativador [33].

2.3. Compósitos reforçados com fibras de origem vegetal

Atualmente as fibras mais usadas para o reforço de materiais poliméricos são as fibras de vidro, embora haja uma tendência crescente para que estas sejam substituídas por fibras naturais de origem vegetal em determinadas aplicações, conforme referenciado anteriormente. As fibras de carbono e aramídicas constituem outra alternativa. Contudo, devido ao seu custo elevado, a sua aplicação está limitada à produção de compósitos de elevadas exigências estruturais [10]. No presente subcapítulo serão apenas abordadas as fibras naturais de origem vegetal, efetuando-se oportunamente uma análise comparativa com as fibras de vidro.

2.3.1. Classificação e caracterização qualitativa das fibras

São vários os tipos de fibra de origem vegetal que podem ser utilizados para reforçar materiais poliméricos. Localizadas nos diversos órgãos que constituem as plantas, as fibras vegetais, que geralmente crescem em feixes podem estar associadas aos tecidos vasculares, constituindo as fibras do floema e do xilema, ou serem independentes destes. Na Figura 2.17 são identificados os principais tipos de fibras, provenientes de plantas de crescimento anual, sendo feita uma classificação de acordo com a parte da planta de onde foram extraídas [76].

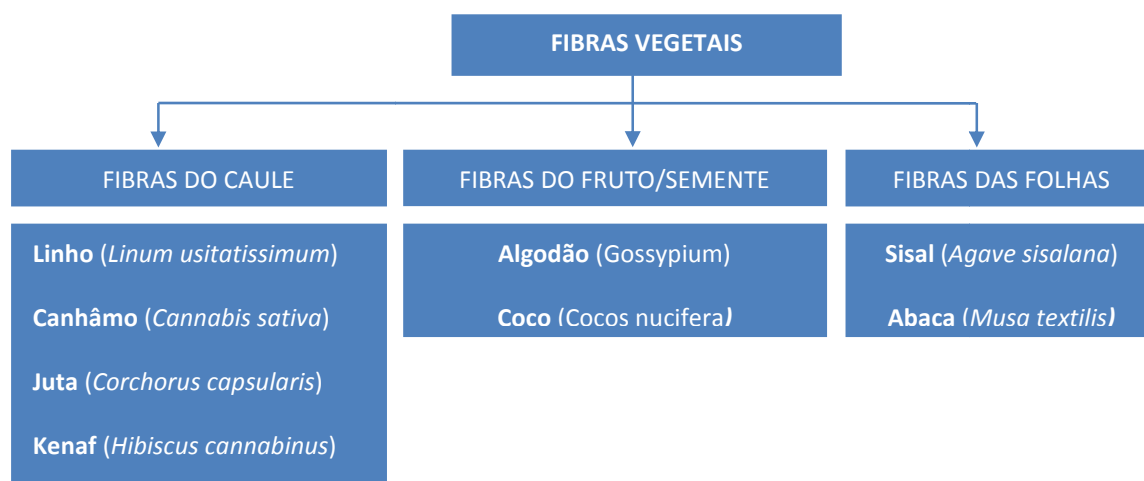


Figura 2.17: Classificação das fibras de origem vegetal de acordo com a parte da planta de onde foram extraídas.

Quando se observa um corte transversal de um caule de uma planta de crescimento anual podem-se diferenciar várias regiões, nomeadamente, a epiderme, o córtex, os tecidos vasculares de floema e de xilema e a medula central, como se mostra na Figura 2.18.

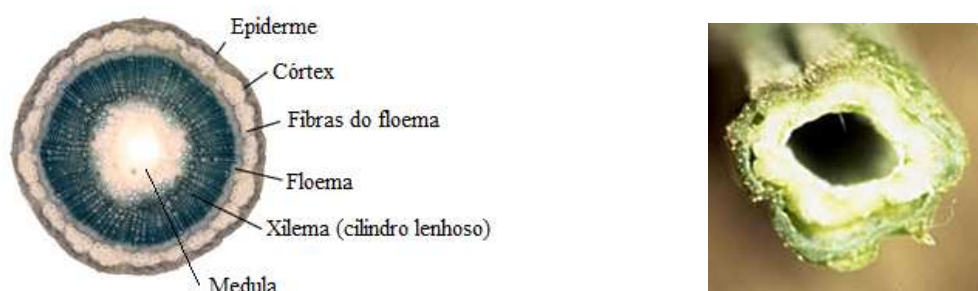


Figura 2.18: Secção transversal típica dos caules de linho [77] (Esquerda) e cânhamo [78] (Direita).

As fibras provenientes do caule são extraídas de plantas dicotiledóneas e estão associadas ao tecido vascular do floema. Localizam-se na parte interior da casca ou, por outras palavras, na região periférica externa do núcleo do caule que, por sua vez, se assemelha a um cilindro lenhoso oco de madeira de balsa (ver Figura 2.18). As fibras do

floema ocorrem em feixes ao longo de todo o comprimento do caule ou entre os seus nós. Para promover a separação dos diversos feixes, que constituem um compósito natural, a matriz que os mantém unidos tem de ser removida através de uma operação designada de maceração seguida de processos mecânicos e de limpeza. Para a maior parte das aplicações, estes longos feixes de fibras, designados de fibras técnicas, são usados diretamente (indústria têxtil). Contudo, em situações específicas, é ainda promovida a desagregação de cada feixe em fibras muito mais curtas, finas e puras, designadas de fibras elementares (fibras últimas ou fibras primárias) através de tratamentos químicos apropriados (ver Figura 2.19).

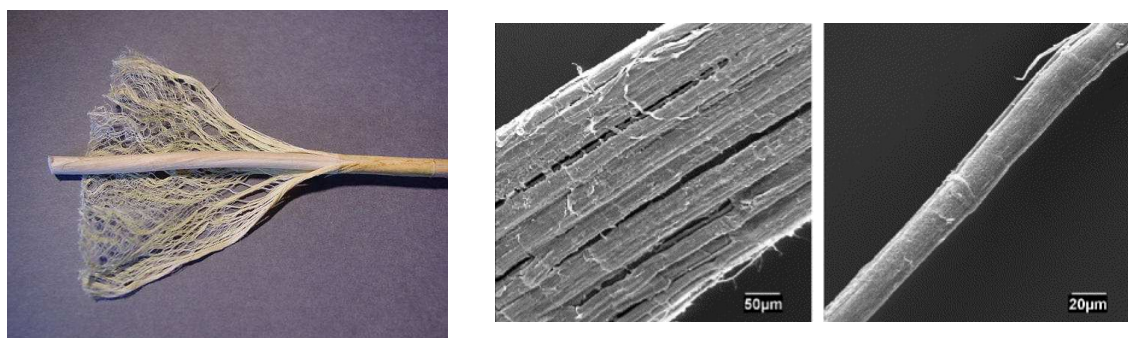


Figura 2.19: Caule da planta de cânhamo evidenciando os longos feixes de fibras (esquerda); Microfotografias de fibras de cânhamo: feixes de fibras (centro); fibras elementares (direita) [79].

As fibras provenientes das folhas são extraídas do tecido vascular do parênquima de plantas monocotiledóneas. À semelhança das anteriores, ocorrem em feixes constituídos por várias fibras elementares continuamente sobrepostas, que percorrem todo o comprimento das folhas. A separação do tecido fibroso da polpa envolvente é realizada mediante raspagem mecânica, uma operação simples de realizar uma vez que a adesão entre estes dois constituintes é pequena. Posteriormente, as fibras são lavadas, secas e submetidas a uma operação de limpeza final (Figura 2.20).

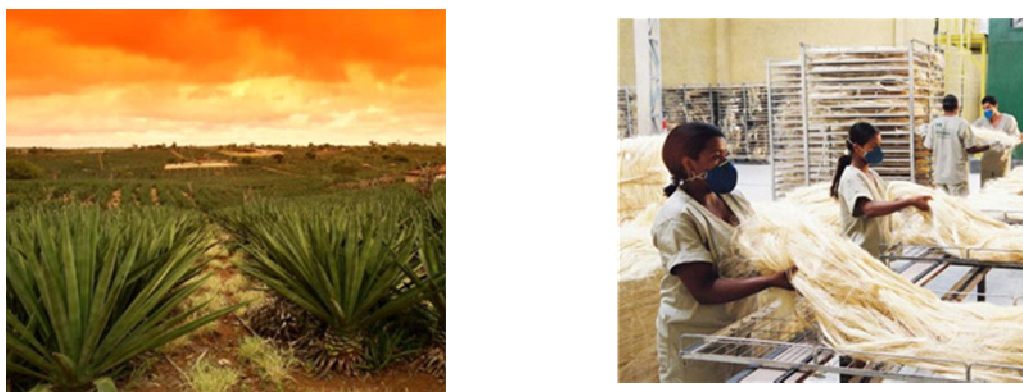


Figura 2.20: Sisal: Planta, folhas (usualmente 0,9-2,0 m de comprimento) (esquerda); e fibras (direita).

As fibras do caule são classificadas como fibras macias porque, sejam ou não lenhificadas, são relativamente moles e flexíveis enquanto as fibras das folhas, fortemente lenhificadas, são classificadas como fibras duras, devido ao facto de serem ásperas e pouco flexíveis [80].

2.3.2. Estrutura e composição química das fibras vegetais

A Figura 2.21 representa, de uma forma esquemática e generalizada, a estrutura e constituição de uma fibra vegetal. A parede celular de cada fibra elementar é constituída por um lúmen, canal aberto localizado no centro da fibra elementar, por uma parede primária e por uma parede secundária, que se deposita sobre a anterior depois de esta ter completado o seu processo de crescimento em extensão. As camadas que constituem a parede celular estão representadas esquematicamente na Figura 2.22. A parede secundária é constituída no máximo por três camadas S_1 , S_2 e S_3 (S_3 pode estar ausente), que diferem em espessura, orientação das fibrilas e composição química. As fibras elementares são unidas umas às outras por intermédio de uma substância intercelular designada de lamela média, constituída essencialmente por pectina e lenhina. A parede celular de cada fibra elementar é formada por uma trama de fibrilas de celulose (também designadas de microfibrilas), que constituem a sua armação fundamental, embebidas numa matriz amorfa, numa estrutura idêntica à dos compósitos reforçados com fibras sintéticas. Cada microfibrila é formada pela agregação de aproximadamente 250 microfibrilas (de 4 a 20 nm de diâmetro). Cada microfibrila é formada por um pequeno número de feixes de moléculas de celulose (fibrilas elementares), onde cada molécula de celulose é formada por milhares de monómeros de glicose ($C_6H_{10}O_5$), interligados por pontes de oxigénio através de ligações glicosídicas β ($1 \rightarrow 4$). As fibrilas elementares são constituídas por regiões cristalinas, designadas de micelas, que se dispõem alternadamente com regiões amorfas. Este tipo de estrutura é designado de modelo da micela franjada, sendo que as micelas constituem a maior parte da celulose total existente nas fibras. A maioria das fibras possui uma percentagem mássica de aproximadamente 45 a 50% de celulose. Contudo, esta percentagem pode variar desde um máximo de aproximadamente 90%, para as fibras de algodão, a um mínimo de aproximadamente 30%, para as fibras de bambu. Entre as fibrilas, microfibrilas e fibrilas elementares ocorrem outras substâncias, nomeadamente, polissacarídeos não celulósicos (essencialmente hemicelulose e pectina), substâncias orgânicas (lenhina, proteínas, cutina, suberina, ceras, entre outras), substâncias minerais (sílica, carbonato de cálcio, entre outras) e água. A lenhina, polímero de

alto teor de carbono que confere rigidez e resistência às paredes celulares, é uma substância que pode estar ausente. A proporção com que cada uma das substâncias está presente depende do tipo de fibra.

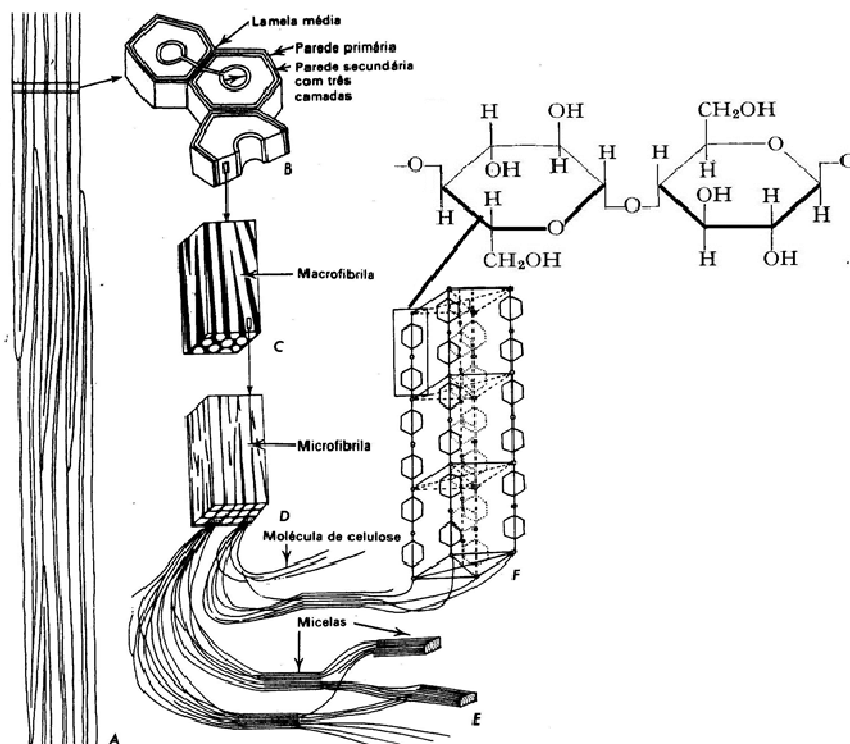


Figura 2.21: Estrutura das paredes celulares das fibras elementares:

A, feixe de fibras; **B**, corte transversal das fibras – lamela média, parede primária e parede secundária; **C**, fragmento da camada secundária média – macrofibrilas de celulose (branco) e espaços entre macrofibrilas (preto) ocupados por material não celulósico; **D**, fragmento de uma macrofibrila mostrando microfibrilas (branco) e o espaço entre microfibrilas (preto) ocupado por material não celulósico; **E**, estrutura de microfibrilas - moléculas de celulose, quando dispostas ordenadamente formam as micelas; **F**, fragmento de uma micela, fragmentos de moléculas celulósicas em cadeia, dispostas de forma tridimensional; **G**, dois monómeros de glicose, ligados por um átomo de oxigênio – fragmento de uma molécula de celulose [10].

Todos os componentes químicos estão distribuídos ao longo das paredes celulares, com variações apenas da sua proporção relativa e da orientação das microfibrilas de celulose. A resistência à tração e à compressão e o módulo de elasticidade das fibras variam diretamente com o teor de celulose e inversamente com o ângulo de orientação das fibrilas (ângulo entre o eixo da fibra e as fibrilas de celulose). Por outro lado, a extensão na rotura aumenta com o ângulo de orientação das fibrilas. Tipicamente, os valores indicativos para o ângulo de orientação das fibrilas são de 50 - 70° na camada S_1 , 5° - 30° na camada S_2 e 60° - 90° na camada S_3 , dependendo do tipo de fibra [50]. De facto, o componente químico principal das plantas é a celulose, razão pela qual as fibras são usualmente referenciadas como fibras

celulósicas. A influência dos constituintes químicos na resistência das fibras é indicada na Figura 2.23.

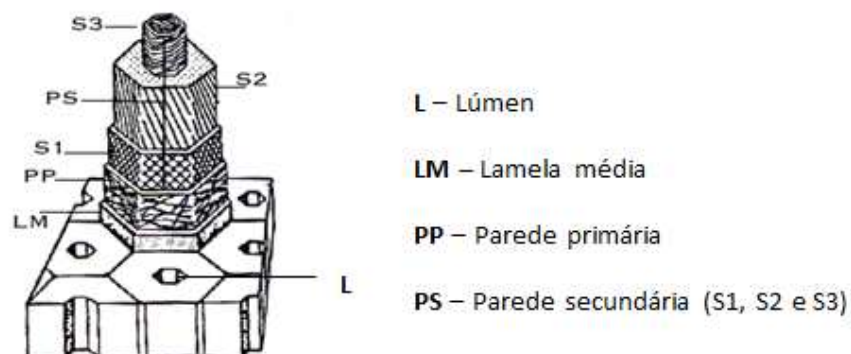


Figura 2.22: Estrutura esquemática da parede celular de uma fibra elementar. Ângulo de deposição das fibrilas [10].

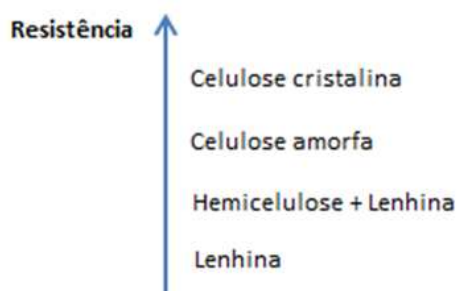


Figura 2.23: Influência da composição química na resistência mecânica das fibras [81].

Na Tabela 2.4. é apresentada a composição química das principais fibras comercializadas. De salientar que as percentagens dadas são meramente indicativas, já que estes valores dependem de diversos fatores, nomeadamente dos procedimentos analíticos de cada laboratório, da origem geográfica e do grau de maturidade da planta, das condições do solo e dos fertilizantes aplicados, da humidade, da temperatura, da parte da planta de onde foi extraída a fibra e como foi extraída, dos tratamentos a que foi submetida a fibra, entre outros [82, 83].

Tabela 2.4: Composição química (%), conteúdo de humidade e ângulo das fibrilas das principais fibras vegetais [84, 85].

Fibra	Celulose	Hemicelulose	Lenhina	Pectina	Ceras	Ângulo das fibrilas [graus]	Absorção humidade 65 % H.R. [%]
FIBRAS DO FLOEMA							
Linho	71-78.5	18.6-20.6	2.2	2.2	1.7	5-10	8-12
Cânhamo	70.2-74.4	17.9-22.4	3.7-5.7	0.9	0.8	2-6.2	6.2-12
Juta	61.1-71.5	13.6-20.4	12-13	0.2	0.5	8	12.5-13.7
Kenaf	45-57	21.5	8-13	3-5	-	-	-
Rami	68.6-76.2	13.1-16.7	0.6-0.7	1.9	0.3	7.5	7.5-17
FIBRAS DAS FOLHAS							
Sisal	66-78	10-14	10-14	10	2	10-22	10-22
Abacá	56-63	-	12-13	1	-	-	5-10
FIBRAS DA SEMENTE/FRUTO							
Algodão	85-90	5.7	-	0-1	0.6	30	7.85-8.5
Coco	32-43	0.15-0.25	40-45	3-4	-	30-49	8

2.3.3. Dimensões, geometria e defeitos

O comprimento e secção transversal de cada fibra elementar variam consideravelmente entre as diferentes espécies de plantas. Independentemente da origem anatómica, as fibras assemelham-se a tubos microscópicos, de superfície macia ou estriada, que podem ser abertos nas duas extremidades (e.g. rami), afilados e fechados numa das extremidades e abertos na outra (e.g. algodão) ou afilados e fechados nas duas extremidades (e.g. linho e a juta). Algumas vezes as extremidades podem ter tendência para ramificar ou bifurcar (e.g. cânhamo). Na Tabela 2.5 são apresentadas as dimensões típicas de algumas fibras vegetais (elementares e técnicas).

Tabela 2.5: Dimensões características de algumas fibras vegetais [86, 87, 10, 88].

FIBRA	Fibras elementares				Fibras técnicas	
	Comprimento [mm]		Diâmetro [μm]		Comprimento [cm]	Diâmetro [mm]
	Intervalo	Médio	Intervalo	Médio	Intervalo	Intervalo
Linho	9-70	33	5-38	19	25-120	0.04-0.62
Cânhamo	5-55	25	10-51	25	100-400	0.5-5
Juta	2-5	2	10-25	20	150-360	-
Kenaf	2-6	5	14-33	21	200-400	-
Rami	60-250	120	11-80	50	10-180	-
Sisal	1-8	3	8-41	20	60-120	0.1-0.5
Abaca	2-12	6	16-32	24	150-360	0.01-0.28
Algodão	10-40	18	12-38	20	1.5-5.6	0.012-0.025
Coco	0.3-1.0	0.7	12-24	20	-	-

Enquanto as fibras sintéticas apresentam uma secção transversal circular, maciça e constante ao longo de todo o comprimento, as fibras vegetais possuem uma secção transversal que além de ser oca, não é, geralmente, perfeitamente cilíndrica nem de dimensão constante ao longo de todo o seu comprimento. A forma da secção transversal depende de vários fatores, nomeadamente: do tipo de fibra, da pressão exercida pelas células vizinhas, das forças de tensão superficial, do grau de maturidade e dos tratamentos a que foi submetida [89, 90]. As fibras de linho, juta, sisal e cânhamo apresentam, geralmente, na maturidade, uma secção transversal poligonal, mais ou menos acentuada, enquanto as de rami e abacá exibem secção transversal oval ou circular e as de algodão, uma secção transversal, que se assemelha à forma de um feijão (ver Figura 2.24). Um exemplo de alteração de forma de secção, devido à aplicação de um tratamento, é a que ocorre com as fibras de algodão que, após mercerização (imersão das fibras, durante um determinado tempo e temperatura, numa solução aquosa de hidróxido de sódio) dilatam, adquirindo uma secção transversal cilíndrica.



Figura 2.24: Secção transversal de fibras de: linho (esquerda) [91]; algodão (centro) [92]; e juta (direita) [93].

Verifica-se ainda que as fibras de algodão não tratadas apresentam uma forma helicoidal ao longo do comprimento, enquanto as fibras de floema e das folhas são, geralmente, lineares (ver Figura 2.25).

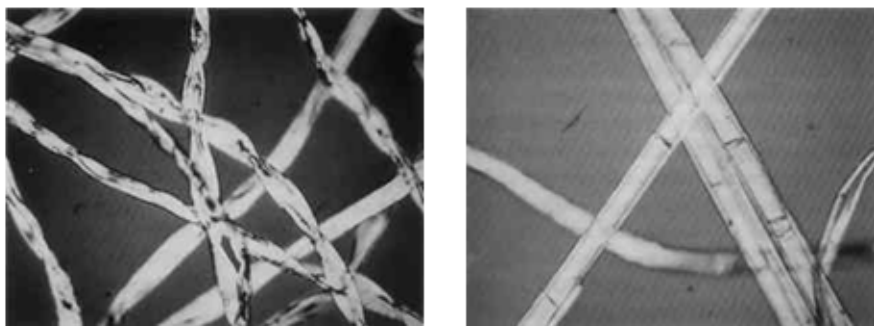


Figura 2.25: Aspeto longitudinal de fibras algodão (esquerda) e de linho (direita) [94].

As fibras vegetais apresentam usualmente, ao longo do seu comprimento, defeitos que as percorrem transversalmente (*Kink bands*), como se mostra na Figura 2.26. Estes defeitos, cuja origem tem sido atribuída os processos de extração mecânica das fibras, são em alguns casos numerosos, podendo existir 800, ou mais, numa fibra individual [95, 89, 96]. Têm sido avançadas várias explicações para a razão da existência destes defeitos, que podem resultar de fissuras diminutas ou separações locais das fibrilas, que constituem a parede celular, ou pontos onde a direção das fibrilas é modificada. Qualquer das hipóteses explica o facto de que, quando as fibras são esticadas os defeitos desaparecerem pois as fibrilas são alinhadas. Ao deixar de se exercer força, a fibra regressa ao seu estado inicial não esticado e os defeitos voltam a aparecer. Os tratamentos que fazem as fibras dilatar também atenuam a presença destes defeitos, facto que pode ser explicado pelas hipóteses consideradas. Os defeitos constituem pontos de fragilidade nas fibras, alterando não só as respetivas propriedades mecânicas, como igualmente as propriedades físicas [89, 97, 96]. Por outro lado, quando se combinam as fibras com as matrizes poliméricas, estes defeitos induzem

concentração de tensões na matriz que pode atuar como locais preferenciais para a iniciação de fissuras e descoesão fibra/matriz, o que pode constituir a origem da rotura dos compósitos [10].

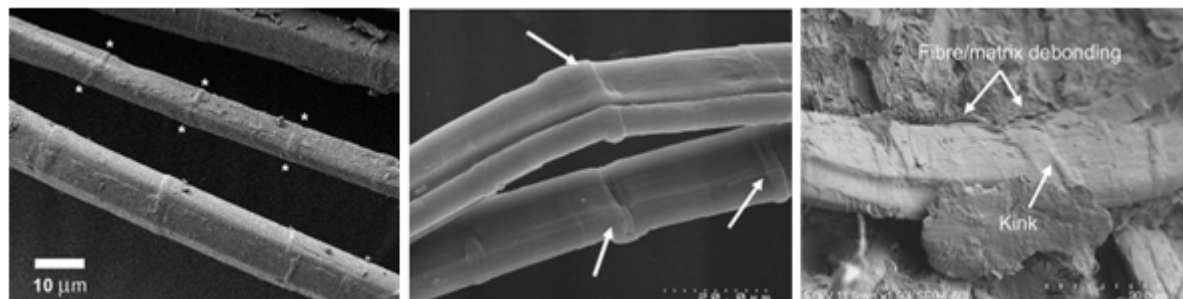


Figura 2.26: Defeitos nas fibras de cânhamo (esquerda) e de linho (centro); Descoesão fibra/matriz nas vizinhanças dos defeitos (PLA reforçado com fibras de linho ensaiado à flexão) (direita) [96, 98].

2.3.4. Propriedades físicas e mecânicas

As propriedades físicas e mecânicas das fibras naturais variam consideravelmente, dependendo da composição química e estrutural (cristalinidade, ângulo das microfibrilas, modificações cristalinas, finura, porosidade, tamanho e forma do lúmen), do tipo de fibra, das condições de cultivo (origem geográfica, condições climáticas), da idade da planta, dos processos de extração e das condições de ensaio (velocidade de ensaio, comprimento inicial de referência, humidade, temperatura, entre outras). Nas fibras vegetais a absorção de humidade conduz, usualmente, a um aumento da resistência à tração e a uma diminuição do módulo de elasticidade, enquanto a exposição à temperatura conduz a uma redução de ambas as propriedades. A variabilidade das fibras naturais obriga os projetistas a utilizar os valores mais desfavoráveis para as suas propriedades, como base para os cálculos de dimensionamento dos componentes ou estruturas. A estrutura complexa das fibras torna, ainda, árdua a tarefa de determinar as suas propriedades mecânicas, dado que diferentes fibras apresentam também diferentes valores de comprimento e secção transversal e diferentes orientações das fibrilas e defeitos. A regeneração das fibras (por dissolução das microfibrilas num determinado solvente, seguida de precipitação das mesmas sob condições controladas) é uma das formas sugeridas por alguns investigadores para tornar as fibras naturais mais uniformes. Na Tabela 2.6 são indicadas algumas propriedades físicas e mecânicas de fibras de vidro e de algumas fibras naturais de origem vegetal. As propriedades de feixes de fibras são distintas, devido à presença das substâncias que mantêm unidas as várias fibras individuais. A título de exemplo refira-se que a resistência à tração das fibras

elementares é significativamente superior à de um feixe de fibras, porque o feixe rompe nas camadas de pectina, lenhina e hemicelulose, que mantêm as várias fibras unidas. Os valores que se apresentam na tabela seguinte são meramente indicativos, dada a grande variabilidade das fibras naturais, com coeficientes de variação frequentemente superiores a 50% [10].

Tabela 2.6: Propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras vegetais e sintéticas [99, 100, 10].

Fibra	Massa volumica [g.cm ⁻³]	Extensão na rotura [%]	Resistência à tração [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]
FIBRAS DO CAULE				
Linho	1.4-1.5	1.2-3.2	345-1500	27.6-80.0
Cânhamo	1.48	1.6	550-900	70
Juta	1.3-1.46	1.5-1.8	393-800	10-30
Kenaf	1.45	1.6	930	53
Rami	1.5	2.0-3.8	220-938	44-128
FIBRAS DAS FOLHAS				
Sisal	1.33-1.5	2.0-14	400-700	9.0-38
FIBRAS DA SEMENTE/FRUTO				
Algodão	1.5-1.6	3.0-10.0	287-597	5.5-12.6
Coco	1.2	15.0-30.0	175-220	4.0-6.0
FIBRAS SINTÉTICAS				
Vidro E	2.5	2.5-3.0	2000-3500	70.0
Vidro S	2.5	2.8	4570	86.0
Aramídicas	1.4	3.3-3.7	3000-3150	63.0-67.0
Carbono	1.4	1.4-1.8	4000	230.0-240.0

A comparação da informação apresentada permite facilmente concluir que as fibras naturais possuem efetivamente densidades significativamente inferiores em relação às fibras de vidro. Esta propriedade faz com que a sua resistência específica (σ_r/ρ) e módulo específico (E/ρ) atinjam valores próximos, ou mesmo superiores, aos das fibras de vidro. A variação da densidade nesta classe de materiais é atribuída essencialmente à presença do lúmen. As fibras vegetais de linho, rami e cânhamo são as mais competitivas, em termos de propriedades mecânicas, relativamente às fibras de vidro. As fibras de juta e sisal possuem propriedades mecânicas razoáveis e são mais baratas, especialmente as de juta, motivo pelo qual se podem tornar muito atrativas para substituir as fibras de vidro em aplicações onde a resistência mecânica não seja o fator condicionante.

As principais propriedades das fibras naturais de origem vegetal, provenientes de plantas de crescimento anual, que se tornam efetivamente competitivas com as fibras de vidro são [82]:

- Densidade inferior: as fibras de vidro possuem uma densidade cerca de duas vezes superior;
- Propriedades específicas comparáveis com as das fibras de vidro;
- Elevada relação comprimento/diâmetro;
- Natureza não abrasiva: não danificam as ferramentas nem são prejudiciais à saúde. As fibras de vidro além de danificarem as ferramentas causam irritações à pele e, quando inaladas, depositam-se nos pulmões;
- Possibilidade de maior fração volúmica no compósito, devido à sua baixa densidade e natureza não abrasiva;
- Facilmente recicláveis: a quantidade de dióxido de carbono (CO₂) libertada durante a combustão das fibras é exatamente a requerida para o crescimento da planta, o que se traduz num balanço do ecossistema vantajoso para a proteção do meio ambiente;
- Natureza renovável;
- Biodegradáveis;
- Excelentes propriedades isoladoras (acústicas, térmicas e elétricas);
- Boa reatividade: os grupos hidroxilo presentes nos constituintes das paredes celulares não só fornecem pontos para absorção de humidade mas também se encontram disponíveis para modificação química (isto é, para introduzir estabilidade dimensional, durabilidade e maximizar a resistência da adesão fibra/matriz). As fibras sintéticas (vidro, carbono, aramídicas, entre outras) possuem superfícies muito mais inertes, o que limita as opções para a ligação fibra/matriz.

Contudo, as fibras de origem vegetal possuem limitações que podem condicionar a sua utilização em determinadas aplicações. Algumas destas limitações são passíveis de ser superadas por intervenção humana, ao contrário de outras. As principais desvantagens da sua utilização como material de reforço são [82]:

- Temperatura de processamento limitada: as fibras celulósicas iniciam o processo de degradação térmica a temperaturas relativamente baixas (≈ 200 °C), ocorrendo emissões voláteis, com consequente perda de cor e redução das propriedades mecânicas do compósito. A sensibilidade térmica das fibras deve ser considerada no projeto e controlada no processo de fabrico;

- Elevada capacidade para absorção de humidade: a natureza hidrófila das fibras vegetais além de comprometer a estabilidade dimensional dos compósitos cria condições propícias para desencadear processos de degradação biológica das fibras. Os polímeros que constituem a parede celular contêm grupos hidroxilo e outros grupos que contêm oxigénio (grupos polares) que fixam a humidade, através de ligações de hidrogénio. A hemicelulose é a principal responsável pela absorção de humidade mas, a celulose amorfa, a lenhina e a superfície da celulose cristalina desempenham também papéis importantes nesse âmbito (ver Figura 2.27). A humidade provoca a dilatação da parede celular e a fibra expande até que aquela esteja saturada com água. Para além do ponto de saturação, a humidade existe como água livre na estrutura porosa das fibras e não contribui para um efeito continuado de expansão. Este processo é reversível e a fibra contrai à medida que perde humidade. A propensão para a absorção de humidade pelas fibras é minimizada no compósito, devido à encapsulação pelo polímero e pode ser reduzida por intervenção humana através da substituição de alguns dos grupos hidroxilo presentes nas fibras por outros grupos que sejam menos atrativos para as moléculas de água;

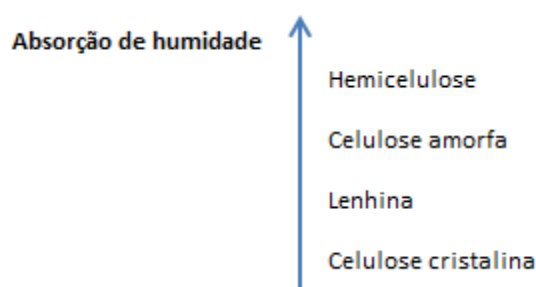


Figura 2.27: Influência da composição química no processo de absorção de humidade [81].

- Fraca adesão interfacial com alguns polímeros: a sua natureza altamente hidrófila torna-as incompatíveis com polímeros de natureza hidrófoba. As fibras de vidro, sem tratamento superficial (*sizing*), também possuem baixa compatibilidade com as matrizes poliméricas;
- Qualidade variável, altamente dependente de influências imprevisíveis, tais como as condições climáticas durante o seu cultivo, o que se traduz na variabilidade das propriedades físicas e mecânicas das fibras;
- Preço variável.

2.3.5. Mecanismos de Degradação

Ao combinar matrizes poliméricas com fibras vegetais é possível produzir materiais compósitos de boa resistência, uniformidade e durabilidade. Para que tal aconteça, é imprescindível abrandar, ou mesmo travar, as reações de degradação que ocorrem nas fibras vegetais e promover uma elevada adesão entre as duas fases, através da modificação química e/ou física das fibras [50]. O desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras vegetais, para uma dada aplicação, requer o conhecimento prévio dos mecanismos de degradação das fibras vegetais e a influência dos seus constituintes químicos no processo [101].

Nos parágrafos que se seguem é feita uma abordagem aos diferentes tipos de degradação característicos das fibras vegetais: degradação biológica e química, degradação por exposição à radiação ultravioleta e degradação térmica. Conforme mencionado anteriormente, o objetivo principal deste trabalho de investigação prende-se com a produção e caracterização de compósitos de matriz termoplástica reforçada com fibras de origem vegetal, sem qualquer tratamento superficial, através da técnica de processamento reativo. Para o efeito, as fibras vegetais serão submetidas a temperaturas significativas durante o processamento, motivo que justifica uma revisão de literatura e uma análise crítica mais aprofundadas relativamente à estabilidade térmica das fibras vegetais. O objetivo é o de identificar a temperatura e o tempo de exposição que minimizem a degradação das fibras vegetais durante o ciclo de produção dos compósitos.

Degradação biológica e química

As fibras vegetais são degradadas biologicamente porque os organismos reconhecem os hidratos de carbono na parede celular e têm sistemas de enzimas muito específicos, capazes de hidrolisar esses polímeros em unidades digeríveis. Por este motivo, as fibras são usualmente submetidas a uma operação de secagem prévia ao processamento dos compósitos. A lenhina é o componente menos sensível a este tipo de degradação e a hemicelulose a mais suscetível de se degradar. A biodegradação da celulose de elevado peso molecular, celulose cristalina, é a que enfraquece mais a parede celular das fibras dado que esta é a principal responsável pela sua resistência (ver Figura 2.28) [81]). O mesmo tipo de reações ocorre na presença de ácidos e bases.

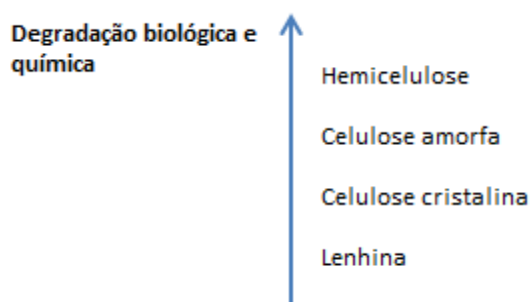


Figura 2.28: Influência da composição química no processo de degradação biológica e química [81].

Degradação por exposição às radiações ultravioletas (UV)

Quando expostas às condições ambientais, as fibras vegetais sofrem degradação fotoquímica causada pela radiação ultravioleta. Esta degradação ocorre principalmente na lenhina, que é responsável pelas alterações de cor. A lenhina atua como um adesivo nas paredes celulares, mantendo as fibrilas de celulose unidas. À medida que esta se degrada, a superfície das fibras fica mais rica em celulose, polímero muito menos suscetível à degradação por radiação ultravioleta (ver Figura 2.29) [81]. Após degradação da lenhina, as fibras ricas em celulose, fracamente ligadas, são facilmente afastadas da superfície, expondo novas camadas de lenhina a continuadas reações de degradação.

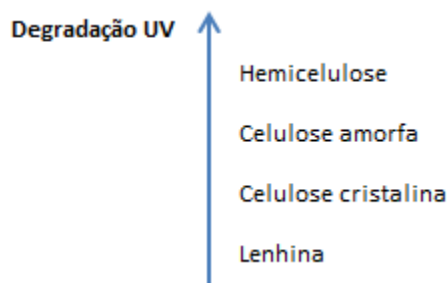


Figura 2.29: Influência da composição química no processo de degradação UV [81].

Degradação térmica

A degradação térmica das fibras vegetais durante o fabrico dos compósitos pode conduzir a alterações significativas nas propriedades mecânicas e à libertação de substâncias voláteis que podem originar vazios e outros defeitos no compósito. Os parâmetros de processamento, temperatura e tempo, devem ser selecionados de forma a evitar a degradação térmica das fibras vegetais ou, pelo menos, limitar o seu efeito. Por este motivo, a estabilidade térmica das fibras tem sido alvo de investigação por diversos autores, através de técnicas de análise térmica, tais como a análise termogravimétrica (TGA: do inglês *Thermal*

Gravimetric Analysis), a análise termogravimétrica diferencial (DTG: do inglês *Differential Thermogravimetric Analysis*), a calorimetria diferencial de varrimento (DSC: do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), entre outras. A revisão da literatura específica permitiu concluir que este é um processo fortemente dependente da estrutura e da composição química das fibras vegetais, e que pode ser considerado como a sobreposição da decomposição térmica dos seus constituintes principais: hemicelulose, celulose e lenhina [102, 103, 104]. Desta forma, torna-se fundamental conhecer o comportamento térmico destes constituintes para interpretar corretamente os fenómenos de decomposição que se visualizam nas curvas térmicas das fibras vegetais, independentemente do tipo de análise térmica utilizada. Yang *et al.* (2007) [103] analisaram as reações de decomposição da hemicelulose, celulose e lenhina recorrendo às três análises supracitadas. A partir da análise TGA quantificaram a perda de massa no decurso do processo de degradação térmica de cada um dos constituintes. A análise DTG permitiu identificar rapidamente o intervalo de temperatura em que ocorreu a degradação de cada constituinte e a temperatura para a qual se verificou a taxa de perda mássica máxima. Por último, o recurso à análise DSC permitiu confirmar os resultados da análise DTG e avaliar a natureza endotérmica ou exotérmica das reações de decomposição. Embora, a análise DSC permita ainda quantificar a energia calorífica absorvida ou libertada em cada transição, esta propriedade não foi determinada nesse trabalho. Na Figura 2.30 são apresentados os termogramas TGA, DTG e DSC obtidos pelos investigadores. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de azoto (120 ml/min) e o aquecimento das amostras foi efetuado à taxa de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até à temperatura de 900 °C.

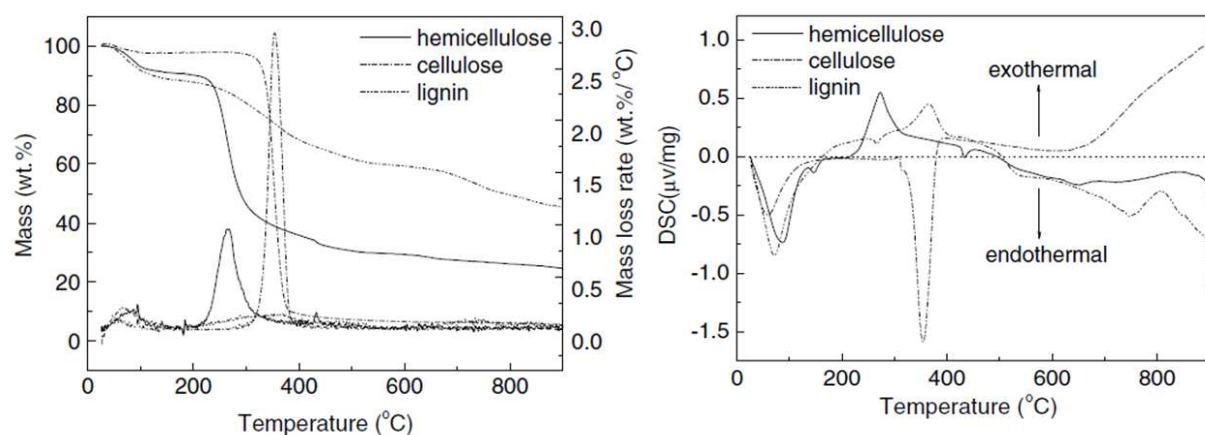


Figura 2.30: Termogramas TGA e DTG da hemicelulose, celulose e lenhina (esquerda); Termogramas DSC da hemicelulose, celulose e lenhina (direita) [103].

A análise simultânea dos termogramas permite retirar as seguintes conclusões:

- Na fase inicial de aquecimento os três constituintes exibem uma tendência similar. A perda de massa nesta fase tem sido atribuída à remoção de humidade. A reação é de natureza endotérmica com o pico situado próximo dos 100 °C;
- A degradação da hemicelulose tem lugar no intervalo de temperatura compreendido entre 220 e 315 °C. A reação é de carácter exotérmico com o pico situado à temperatura de aproximadamente 275 °C;
- A degradação da celulose ocorre a temperaturas mais elevadas e está concentrada no intervalo de temperatura compreendido entre 315 °C e 400 °C. A reação mostrou ser, neste caso, de natureza endotérmica com o pico situado a 365 °C;
- A lenhina é o constituinte com maior resistência à decomposição térmica. A sua degradação ocorre gradualmente no intervalo temperatura compreendido entre 150 °C e 900 °C. Exibe um pico exotérmico próximo dos 400 °C, praticamente coincidente com o da degradação da celulose, motivo pela qual muitas das vezes não é passível de identificação nos termogramas DSC das fibras vegetais.

Face aos resultados obtidos por estes autores é de prever que a degradação das fibras vegetais contemple quatro etapas principais: reação endotérmica devido à libertação de humidade com temperatura de pico à volta dos 100 °C, decomposição exotérmica da hemicelulose com temperatura de pico próxima dos 275 °C, decomposição endotérmica da celulose adjacente aos 365 °C e decomposição da lenhina ao longo do processo de exposição térmica com um pico exotérmico próximo dos 400 °C. Martin & Matoso (2000) [105] investigaram, através de ensaios DSC, a estabilidade térmica de fibras de sisal e dos seus constituintes, extraídos a partir das próprias fibras. O estudo permitiu relacionar as transições de fase da celulose, hemicelulose e lenhina com as transições de fase exibidas pelas fibras de sisal e concluir que a presença de lenhina contribui para a melhoria da resistência à degradação térmica das fibras. Hornof *et al.* (1977) [106] retiraram conclusões similares ao estudar o efeito do teor da lenhina na degradação térmica da madeira, tendo observado que para temperaturas superiores a 330 °C a taxa de degradação aumentava significativamente com a redução do teor de lenhina. Os resultados obtidos por Martin & Matoso para a celulose, hemicelulose e lenhina foram similares aos determinados por Yang *et al.* (2007) [103]. Na Figura 2.31 são mostradas as curvas DSC obtidas por Martin&Matoso, onde é possível observar que na hemicelulose surge um pequeno pico exotérmico aos 409 °C, atribuído à associação de pequenas quantidades de lenhina à hemicelulose extraída das fibras

de sisal. É importante notar que o primeiro pico exotérmico é usualmente considerado como o indicador da maior ou menor estabilidade térmica das fibras vegetais. Contudo, de acordo com Peters & Still (1979) [107] ocorre uma degradação gradual mesmo na zona estável e que pode incluir a despolimerização, hidrólise, oxidação, desidratação e descarboxilação.

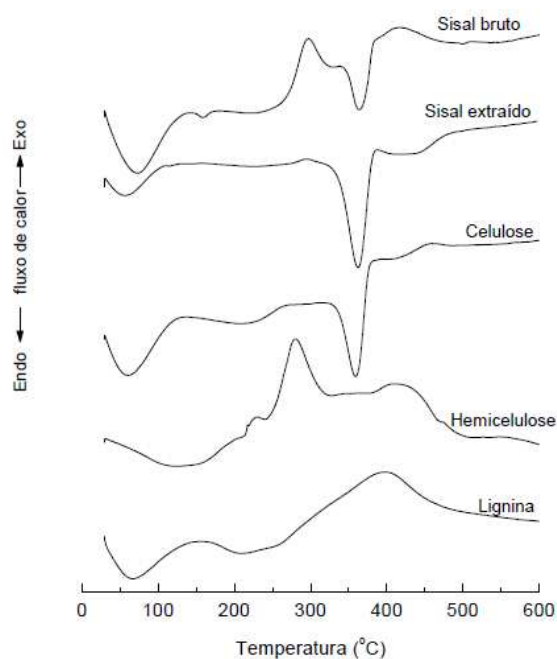


Figura 2.31: Termogramas DSC de fibras de sisal bruto e extraídas (sem substâncias residuais como ceras, gorduras e cinzas), da celulose, da hemicelulose e da lenhina [105].

Os tratamentos químicos realizados às fibras naturais resultam, usualmente, numa alteração da sua estabilidade térmica [108]. A título de exemplo refiram-se os estudos realizados por Ray *et al.* (2002) [109] e Shinoj *et al.* (2010) [110], que permitiram avaliar a influência do tratamento de mercerização (subcapítulo 2.3.6) na estabilidade térmica de fibras de palmeira e juta, respetivamente. Independentemente do tipo de fibra foi possível concluir que o tratamento supramencionado reduz a temperatura para a qual se inicia a decomposição térmica das fibras e que promove a inversão do pico endotérmico da decomposição da celulose para exotérmico. Esta alteração tem sido atribuída à remoção de material não celulósico (por exemplo, hemicelulose) durante o tratamento que conduz à destruição das ligações químicas entre os constituintes das fibras [109].

Outros parâmetros identificados como influentes na estabilidade térmica das fibras vegetais são a taxa de aquecimento e o tipo de atmosfera, ocorrendo geralmente uma degradação inferior sob atmosfera inerte em relação ao ar [111]. Por outro lado, taxas de

aquecimento mais elevadas deslocam a temperatura associada à taxa de perda de massa máxima para valores superiores [112] .

A Tabela 2.7 resume alguns resultados reportados para a degradação térmica das diferentes fibras vegetais bem como dos seus constituintes principais.

Tabela 2.7: Algumas temperaturas de pico características da degradação de fibras vegetais e dos seus constituintes.

Fonte	Amostra	Temperaturas de pico [°C]			
		T ₁ ²	T ₂ ³	T ₃ ⁴	T ₄ ⁵
[105]	Hemicelulose	125	282	-	-
[113]		~100	275	-	-
[105]	Celulose	60	-	358	-
[113]		~100	-	365	-
[105]	Lenhina	66	-	-	397
[113]		~100	-	-	~400
[105]	Sisal	74	297	364	415
[113]		n.r. ⁶	290	340	215
[105]	Sisal extraído	60	298	365	-
[110]	Fibra de palmeira	157,57	301,71	369,88	-
[110]	Fibra de palmeira mercerizada	150,70	297,10	360,91 ⁷	n.r.
[113]	Linho	n.r.	285	345	n.r.
[110]		145,27	286,66	377,44	n.r.
[110]	Cânhamo	146,52	243,18	375,33	n.r.
[109] ⁸	Juta	64,7	297,0	362,2	n.r.
	Juta mercerizada (2h, 5%NaOH)	53,3	274,3	348,0	n.r.
	Juta mercerizada (4h, 5%NaOH)	47,7	274,3	348,0	n.r.
	Juta mercerizada (6h, 5%NaOH)	44,8	274,3	348,0	n.r.

2.3.6. Tratamentos superficiais

A interface fibra-matriz de qualquer compósito tem uma influência fundamental nas propriedades mecânicas globais dos compósitos produzidos. De facto, a interface tem um papel crucial na transferência de carga da matriz para o reforço, sendo imprescindível uma

² Libertação de humidade.

³ Decomposição da hemicelulose.

⁴ Decomposição da celulose.

⁵ Decomposição da lenhina.

⁶ Não reportada.

⁷ Pico exotérmico atribuído ao tratamento de mercerização.

⁸ Temperaturas de pico determinadas por análise de DTG.

boa adesão entre as duas fases para que as fibras cumpram efetivamente a sua ação de reforço e sejam produzidos compósitos com as propriedades mecânicas esperadas. Com este objetivo têm sido desenvolvidos diversos tratamentos físicos (e.g. tratamento em ambiente de plasma frio e tratamento corona) e químicos (e.g. mercerização, tratamentos com anidrido maleico, isocianatos e silanos), específicos para a modificação das fibras de origem vegetal. Descrevem-se, em seguida, dois dos tratamentos mais usuais: mercerização e modificação das fibras por adição de agentes químicos compatibilizadores (*coupling agents*). De salientar que, devido à panóplia de substâncias químicas que podem ser utilizadas e ao fato de não constituir objetivo deste trabalho a alteração química da superfície das fibras, será apenas feita uma descrição generalizada dos tratamentos que envolvem a modificação química das fibras.

Mercerização

Neste tipo de tratamento, o objetivo principal é a limpeza superficial das fibras por remoção de impurezas (ceras, ácidos gordos, sílica, entre outras) que inibem as reações de ligação química entre as fibras vegetais e as matrizes poliméricas. Adicionalmente poderão ser removidas a lenhina, a pectina e a hemicelulose, responsáveis por muitos mecanismos de degradação. Este tratamento altera a estrutura física das fibras, nomeadamente, o ângulo de orientação das fibrilas, a orientação das cadeias de celulose (celulose não cristalina e fibrilas de celulose) e o grau de polimerização da estrutura cristalina [114]. O tratamento consiste na imersão das fibras vegetais, durante um determinado tempo e a dada temperatura, numa solução aquosa diluída de hidróxido de sódio (NaOH). Posteriormente, as fibras são lavadas com água destilada, para remoção dos excessos de hidróxido de sódio, são neutralizadas com uma solução ácida diluída e lavadas novamente com água destilada. Por fim, as fibras são secas, primeiramente à temperatura ambiente e depois numa estufa sob condições controladas de tempo e temperatura. Neste tipo de tratamento é necessária uma seleção cuidadosa da concentração da solução alcalina para que não seja reduzida, de forma significativa, a resistência térmica das fibras nem as suas propriedades mecânicas (soluções demasiado concentradas provocam a degradação da celulose). Note-se que a celulose cristalina é insolúvel em soluções alcalinas diluídas, devido à regularidade das ligações de hidrogénio.

Este tratamento contribui significativamente para a adesão na interface fibra/matriz, por aumentar a compatibilidade química entre as fibras e as matrizes poliméricas (por

exposição dos grupos hidroxilo) e, simultaneamente, facilitar a sua fixação mecânica. A remoção de substâncias não celulósicas conduz à separação das fibras elementares e à formação de superfícies rugosas, mais eficientes na ligação interfacial fibra/matriz do que as superfícies lisas, devido à maior área superficial presente na interface.

Adição de agentes químicos compatibilizadores

Existem diversos métodos para modificar quimicamente os polímeros que constituem a parede celular das fibras. Contudo, a classe de reações químicas mais estudada é a que envolve a substituição dos grupos hidroxilo. O principal objetivo destes tratamentos é o de diminuir a natureza hidrófila das fibras, promovendo a compatibilidade e adesão com os polímeros não polares (principalmente com termoplásticos). Estes tratamentos permitem melhorar a resistência térmica das fibras, assim como, a resistência à radiação ultravioleta. Este tipo de tratamento pode ser utilizado posteriormente ao de mercerização, ou pode ser aplicado individualmente. Os resultados são, geralmente, mais aliantes, quando utilizado em conjunto com o anterior pois, devido à remoção de impurezas, existem mais grupos hidroxilo disponíveis para a modificação química. Algumas substâncias químicas de aplicação usual compreendem os silanos (também utilizados para o tratamento das fibras de vidro), os anidridos (maleico, acético, succínico, ftálico) e os isocianatos. As moléculas destas substâncias possuem dois tipos de grupos funcionais reativos, um que reage com os grupos hidroxilo das fibras de celulose e outro que reage com os grupos funcionais da matriz polimérica, formando uma ponte de ligações químicas entre as duas. Esta dupla reatividade, com a celulose e com a matriz polimérica, confere continuidade molecular ao longo da interface do compósito. A ligação química entre as substâncias compatibilizadoras e os componentes das fibras vegetais (ligações covalentes) possui uma grande estabilidade para resistir às condições atmosféricas. Os agentes compatibilizadores podem ser usados para tratar a superfície das fibras, antes da sua combinação com a matriz polimérica, ou podem ser adicionados diretamente à matriz polimérica. A adição direta ao polímero é, geralmente, o método mais utilizado devido à excelente eficiência do processo, apesar do processo de cura ser mais difícil [10].

Na Figura 2.32 é possível visualizar, através de micrografias de SEM, o efeito dos tratamentos de mercerização (imagem b) e de modificação química com agentes de acoplamento (imagem c) na morfologia de fibras vegetais de juta.

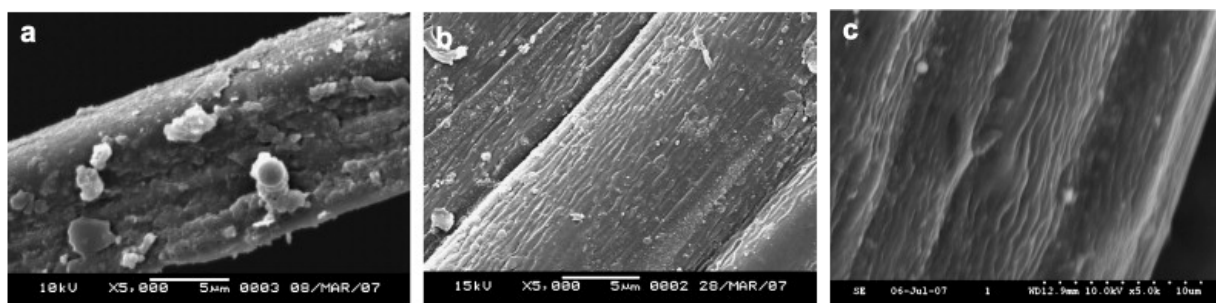


Figura 2.32: Micrografias SEM de fibras de Juta: a) não tratadas, b) mercerizadas (5% NaOH), c) com agentes de acoplamento (1.5% de agente acoplamento KH-570 e 98.5% de etanol anidro) [115].

Foram já desenvolvidos inúmeros agentes compatibilizadores para o processamento de compósitos de matriz termoendurecível e termoplástica reforçada com fibras vegetais, produzidos pelas técnicas tradicionais de fusão. Por não serem conhecidos trabalhos de investigação relacionados com o processamento reativo de compósitos de matriz termoplástica reforçada com fibras vegetais, pressupõe-se que ainda não foram desenvolvidos agentes compatibilizadores para este tipo de aplicação. Até à data, a pouca investigação realizada neste âmbito envolveu apenas fibras de natureza sintética, em particular fibras de vidro.

2.3.7. Exemplos de Aplicações

As aplicações de compósitos reforçados com fibras de origem vegetal estendem-se a vários ramos da indústria, nomeadamente, as indústrias automóvel, de construção civil, mobiliário, ligadas ao desporto, entre outras.

Indústria automóvel

A indústria automóvel é a principal impulsionadora para o desenvolvimento dos materiais compósitos estruturais reforçados com fibras vegetais. Existem várias marcas de automóveis que incorporam nos seus veículos componentes fabricados nestes materiais (tais como, Mercedes, BMW, Ford, Chrysler, entre outras), embora na sua grande maioria estes se limitem a aplicações interiores. Por exemplo, pelo menos 27 componentes do Mercedes Benz classe A são produzidos em compósitos reforçados com fibras de linho, representando uma massa total de 11,9 kg, como se mostra na Figura 2.33.



Figura 2.33: Componentes interiores do Mercedes Benz classe A [116].

Para obtenção dos painéis interiores das portas dos automóveis e a maioria dos componentes de geometria complexa e/ou de grande dimensão, as fibras vegetais são utilizadas sob a forma de manta ou tecido pré-impregnado com resina, convertidos em componentes tridimensionais rígidos após compressão no interior de um molde. A Figura 2.34 apresenta um exemplo de um desses componentes.



Figura 2.34: Painel interior da porta de um automóvel (BMW série 7 Sedan) [117].

Em 2008, a *Lotus Engineering* apresentou um protótipo amigo do ambiente, o *Eco Elise* (Figura 2.35), que alargou a inserção de compósitos reforçados com fibras naturais a aplicações exteriores. Os materiais renováveis incorporados incluíram as fibras de cânhamo para produção de painéis da carroçaria, bancos e *spoilers*, lã ecológica para os assentos e fibra de sisal para os tapetes. O veículo ficou 32 kg mais leve que a versão *Elise S*, o que contribui para a redução de consumo de combustível e consequente emissão de CO₂. O veículo ainda não é comercializado.



Figura 2.35: Lotus Eco Elise [118, 119]

Por outro lado, a companhia canadense *Motive Industries Inc.* [120] pretende comercializar até ao final de 2012/início de 2013 um veículo elétrico com carroçaria e interiores produzidos em biocompósitos avançados, derivados de fibras de cânhamo e linho (*Motive Kestrel*). Relativamente à carroçaria, à exceção do chassis, todos os componentes produzidos tradicionalmente em materiais metálicos serão substituídos por materiais compósitos reforçados com fibras de cânhamo, como se mostra na Figura 2.36.



Figura 2.36: Protótipo Motive Kestrel [120].

Indústria de equipamentos de desporto

Alguns exemplos de aplicação na indústria de equipamentos de desporto incluem quadros de bicicleta reforçados com uma mistura de fibras de linho e de carbono, e capacetes de bicicleta reforçados integralmente com fibra de linho (ver Figura 2.37).



Figura 2.37: Quadro de bicicleta em material compósito híbrido (fibras de carbono/fibras de linho) [95] e capacete em material compósito reforçado com fibras de linho [121].

Indústria da construção civil

O mercado com maior consumo de fibras naturais é, sem dúvida, o da construção civil. Efetivamente, a maioria das fibras vegetais é absorvida no fabrico de adornos, cercas, grades, perfis para portas e janelas, persianas, telhas, mantas para isolamento térmico e acústico de casas, blocos, argamassas, entre outras aplicações. A Figura 2.38 mostra um protótipo de uma casa em cânhamo, desenvolvido pela University of Bath (Reino Unido) em parceria com o gabinete de arquitetura Modcell (Reino Unido) no âmbito do projeto BaleHaus@Bath.



Figura 2.38: Casa totalmente construída com cânhamo (esquerda) e blocos em cânhamo (direita) [122].

Indústria do mobiliário

Outro exemplo de aplicação, de entre vários, refere-se à indústria do mobiliário. A Figura 2.39 mostra uma cadeira em cânhamo desenvolvida pelo *designer* e arquiteto alemão *Werner Aisslinger* em colaboração com a empresa BASF (Alemanha) no âmbito do projeto *Hemp Chair*.



Figura 2.39: Cadeira em cânhamo [123].

Processo de Fabrico e Seleção do Sistema Termoplástico-Fibra Vegetal

3.1. Seleção do processo de fabrico

O fabrico de materiais compósitos com consistência e qualidade é um dos fatores mais críticos numa aplicação com êxito de novos compósitos poliméricos de engenharia. A seleção da técnica de fabrico depende dos requisitos de *performance*, económicos e das aplicações do componente. A inovação de uma técnica de fabrico existente, ou o desenvolvimento de uma nova, oferece um largo espectro de opções de processamento para atingir uma melhor *performance* e competitividade económica em relação aos materiais convencionais. A escolha prudente da técnica de fabrico requer um bom conhecimento das suas características, desvantagens e vantagens, em conjunto com a análise das matrizes, reforços e aspetos económicos [10].

A técnica selecionada para o fabrico dos compósitos que se pretendem desenvolver e caracterizar com este trabalho é o processo de RTM. O uso do processo RTM para compósitos

de matriz termoendurecível reforçados com fibras naturais, tem sido estudado e divulgado por investigadores de todo o mundo [7, 8, 124, 125, 126]. Os trabalhos desenvolvidos com polímeros termoplásticos por RTM, que têm envolvido a utilização de precursores para a impregnação de reforços contínuos de fibras de vidro [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22], de carbono [25, 27, 24, 22, 23, 1, 26] e de basalto [28, 29], de nanotubos de carbono [127] e de filamentos metálicos com memória de forma (NiTi) [30], são ainda muito recentes, escassos e encontram-se em fase de otimização. A tecnologia existente ao nível dos sistemas termoplásticos reativos é ainda limitada devido ao pouco conhecimento existente acerca do processo. De facto, as suas reações de polimerização progridem mais rapidamente do que às reações de cura dos polímeros termoendurecíveis, o que implica uma janela de processamento mais apertada, sendo o controlo dos parâmetros de processamento crucial para o seu sucesso. A utilização da técnica RTM para compósitos de matriz termoplástica reativa reforçados com fibras naturais de origem vegetal, tanto quanto se sabe, nunca foi experimentada.

3.1.1. Moldação por transferência de Resina (RTM)

O processo de RTM é uma das técnicas de moldação líquida mais utilizadas na produção de compósitos termoendurecíveis para aplicações estruturais. Este utiliza um molde fechado no qual é colocado o reforço devidamente seco, usualmente na forma de manta, tecido, entrançado, pré-forma, entre outras. Após o fecho do molde, a resina líquida, previamente misturada com um endurecedor, é injetada sob baixa pressão de forma a impregnar o reforço. A pressão de injeção varia usualmente entre 1 e 10 bar e a viscosidade da resina injetada deve ser inferior a 1 Pa.s, sendo preferível que não ultrapasse os 0,5 Pa.s de modo a garantir uma correta impregnação do reforço [18]. Uma vez terminada a reação de cura o molde é aberto e o componente produzido é removido. Na Figura 3.1 é apresentado um esquema do processo de RTM aplicado a resinas termoendurecíveis que realça as várias etapas. Opcionalmente, este processo pode ser assistido com vácuo (VARTM) com o objetivo de facilitar a impregnação do reforço e minimizar a formação de porosidades. Esta variante tem sido utilizada em diversas aplicações, incluindo a indústria automóvel. Um aspeto crítico do RTM de resinas termoendurecíveis é o de assegurar que o molde é completamente preenchido antes da reação de reticulação (formação de ligações cruzadas) se iniciar, uma vez que esta envolve o aumento de viscosidade. Dependendo do tipo de resina, a reticulação ocorre à temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas. A Figura 3.2 mostra as

interações entre as variáveis de processamento, as características dos materiais e do processo, e os problemas de moldação que se verificam no processamento RTM e noutras técnicas de moldação líquida. Embora estas tenham sido estabelecidas para resinas termoendurecíveis, aplicam-se igualmente a resinas termoplásticas reativas.

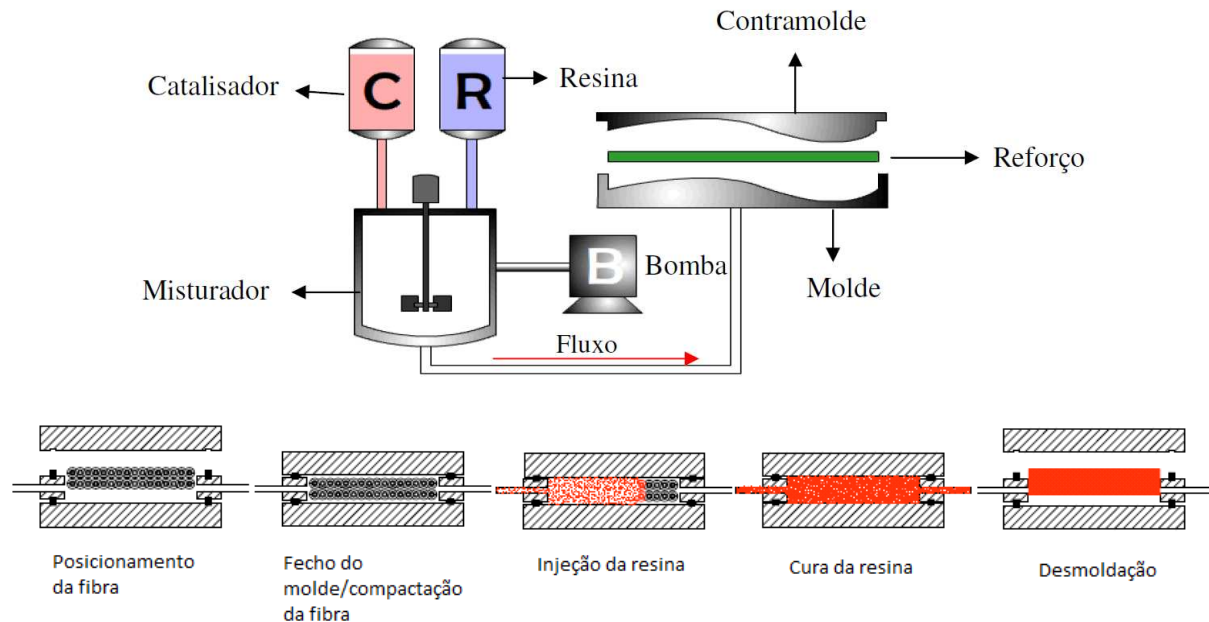


Figura 3.1: Representação esquemática do processo RTM de termoendurecíveis e suas etapas (adaptado de Parton (2006) [18]).

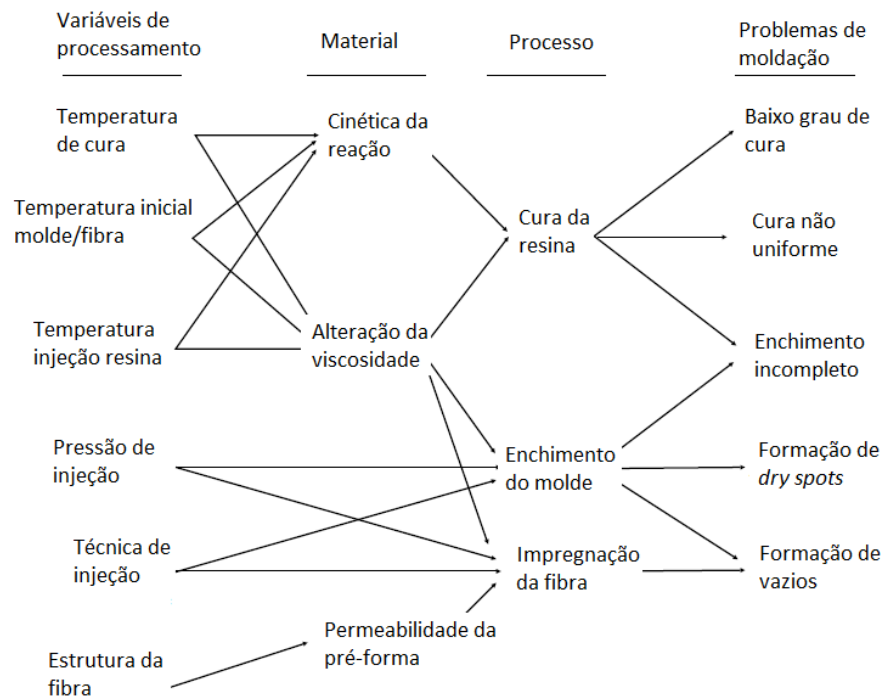


Figura 3.2: Técnicas de moldação líquida: interação entre as variáveis de processamento, os materiais e processo, e problemas de moldação (adaptado de Parton (2006) [18]).

Algumas das vantagens do processo RTM, e que justificam a sua utilização em aplicações de elevada exigência técnica, tais como a produção de componentes para indústria automóvel e aeroespacial, são:

- Produção de componentes em série com tolerâncias dimensionais apertadas;
- Bom acabamento superficial em toda a superfície da peça moldada;
- Possibilidade de incorporação de elevadas percentagens de reforço (até 65%);
- Contração uniforme (fibras distribuídas uniformemente);
- Baixa pressão de injeção;
- Baixo custo das ferramentas (em comparação com outros processos de injeção);
- Baixa emissão de compostos voláteis durante o processamento;
- Possibilidade de automatização (taxas de produção mais elevadas);
- Economia em mão-de-obra e em energia;
- Possibilidade de moldar componentes estruturais de pequenas e grandes dimensões, com formas tridimensionais complexas e ocas;
- Baixa percentagem de vazios/porosidade nos componentes produzidos;
- Peças com espessuras uniformes, que podem variar entre 0,5 e 90 mm;
- O reforço pode ser montado em pré-formas complexas com diversos tipos de fibra.

Por outro lado, o processo apresenta algumas desvantagens, nomeadamente:

- Os moldes e as ferramentas auxiliares são difíceis de projetar e mais dispendiosos do que os necessários para a moldação manual, mas mais económicos do que os usados em moldação por compressão;
- Dificuldade em controlar/prever o fluxo no enchimento e a uniformidade de impregnação da resina;
- Necessidade de utilizar resina de baixa viscosidade.

3.1.2. Alterações ao processo RTM devido à utilização de termoplásticos reativos e de fibras de origem vegetal

O processamento reativo de compósitos de matriz termoplástica tem muito em comum com o processo de fabrico de compósitos termoendurecíveis. Contudo, existem algumas diferenças importantes, nomeadamente [2, 18]:

- A reatividade dos sistemas termoplásticos é superior à dos sistemas termoendurecíveis, o que resulta num aumento mais rápido na viscosidade e limita a janela temporal para a impregnação;
- Nos dois sistemas poliméricos o aumento da temperatura de processamento traduz-se num aumento da velocidade de polimerização/cura. Contudo, quando se processam termoplásticos reativos de natureza semicristalina é necessário ter em consideração que a temperatura afeta adversamente a cristalização. A temperatura de processamento deve ser criteriosamente selecionada para que a polimerização e a cristalização estejam bem equilibradas. Se a temperatura for demasiadamente baixa, a velocidade de cristalização será excessivamente elevada, o que pode conduzir não só ao aprisionamento de grupos funcionais reativos no interior de cristais em crescimento antes destes poderem polimerizar, mas também à geração de vazios, devido à rápida contração na cristalização, tendo ambos um efeito adverso no desempenho mecânico do compósito. Por outro lado, se a temperatura for demasiado elevada, o grau de cristalinidade final é reduzido, o que reduz a resistência mecânica, a rigidez e a resistência química do polímero e, consequentemente, do compósito;
- Alguns precursores termoplásticos, como por exemplo o ϵ -caprolactama, o ω -lauro lactama e o CBT, têm uma viscosidade no estado fundido que é uma ordem de grandeza inferior à das resinas termoendurecíveis comuns. Consequentemente, as forças de capilaridade que ocorrem durante a impregnação da fibra são significativas e constituem uma potencial fonte para a formação de vazios;
- À temperatura ambiente a maioria dos precursores termoplásticos são ainda sólidos, enquanto a maioria das resinas termoendurecíveis se encontram no estado líquido. Nesta situação, torna-se necessário dispor de um equipamento com um sistema de aquecimento que permita a fusão do termoplástico reativo;
- Se a temperatura de polimerização for superior à temperatura de fusão do polímero final (caso, por exemplo, da poliamida 12) é necessário dispor de um sistema de arrefecimento incorporado no molde, de modo a permitir a produção em série;
- Alguns sistemas reativos requerem o armazenamento e processamento dos materiais sob atmosfera de azoto. Nestes casos, é aconselhável desgaseificar a mistura reativa antes da sua injeção no molde para minimizar a presença de porosidades no compósito final;

- Todas as ferramentas auxiliares ao processamento, como por exemplo as tubagens de transporte, devem ser termicamente resistentes e não devem reagir quimicamente com os termoplásticos reativos.

Na Figura 3.3 é representado esquematicamente o equipamento RTM, utilizado na Escola Politécnica Federal de *Lausanne*, para produzir placas genéricas e secções de um painel de um automóvel em APA-12 reforçada com fibra de carbono na forma de tecido [25]. Como se mostra na figura, a unidade de injeção é constituída por dois tanques, duas bombas de engrenagem e duas tubagens que conduzem, respetivamente, o sistema ativador líquido e o monómero dos tanques para a cabeça misturadora. O monómero está no estado fundido, pelo que o tanque, a bomba e os tubos são mantidos a uma temperatura de 180 °C durante o processamento. O sistema ativador líquido (que já contém o ativador e o catalisador) é mantido à temperatura ambiente para impedir a sua degradação. Ambos os materiais necessitam de ser mantidos sob atmosfera de azoto. Imediatamente antes da injeção, ocorre a mistura do monómero fundido com o sistema ativador líquido (2,5% volume) numa cabeça misturadora estática. A temperatura do molde necessita de ser controlada, desde uma temperatura superior à de fusão do monómero até um valor máximo, que varia entre 200°C e 250°C, seguido de arrefecimento até uma temperatura inferior à de fusão da APA-12, de modo a permitir a desmoldação. Os referidos autores verificaram que, de um modo geral, os componentes produzidos estavam bem impregnados e polimerizados, demonstrando a viabilidade do processo quando aplicado a fibras de carbono na forma de tecido.

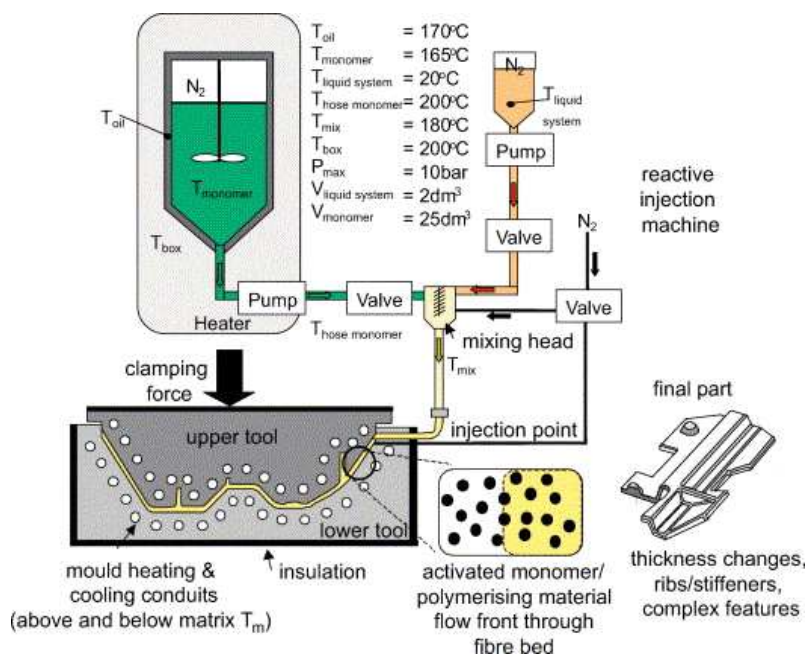


Figura 3.3: Equipamento RTM para processamento reativo da APA-12 [25].

Na Figura 3.4 é apresentado um exemplo de sequência de processamento RTM, particularizado para o processamento reativo de compósitos de polibutileno tereftalato, realizado em condições isotérmicas [34]. Neste caso utilizou-se um sistema reativo bicomponente, ou seja, a mistura da resina CBT com o catalisador foi realizada imediatamente antes da injeção da resina no molde. A sequência de processamento apresentada é constituída pelas seguintes fases:

- Fusão do oligómero e sua manutenção a uma temperatura determinada;
- Adição do catalisador e mistura dos componentes durante um intervalo de tempo bem definido (t_{stir});
- Infusão a vácuo da mistura oligómero/catalisador no interior do molde que já contém as fibras de reforço;
- Aumento gradual da pressão de vácuo (V_i) até ao enchimento completo do molde (t_{fill}). A pressão de vácuo deve aumentar durante a infusão da resina devido ao aumento contínuo da viscosidade;
- O material é mantido no interior do molde fechado até que se complete o processo de polimerização e cristalização (t_{dem}).

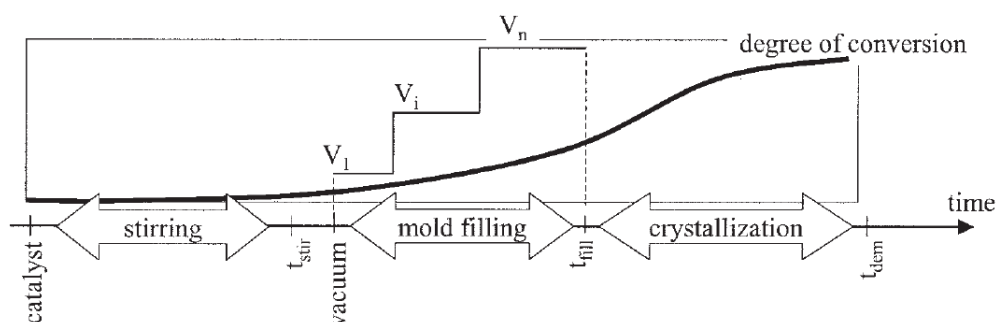


Figura 3.4: Sequência de processamento RTM [34].

A incorporação de fibras de reforço de origem vegetal no processamento de termoplásticos reativos por RTM delimita a temperatura de processamento para o limite de degradação das fibras. A natureza hidrófila das fibras requer que estas sejam submetidas a uma operação de secagem prévia ao processamento, para remoção da humidade residual. Outro problema típico das fibras naturais é o efeito mola (*Spring Back Behaviour*) que dificulta o fecho do molde e que facilita a movimentação das fibras durante o processamento, principalmente se a sua percentagem no compósito for baixa. Com o objetivo de reduzir este comportamento característico e, simultaneamente, permitir a incorporação de grandes percentagens de fibra no compósito, é aconselhada uma etapa de pré-prensagem das fibras à

temperatura ambiente ou sob atmosfera aquecida. Outra possibilidade é a utilização das fibras na forma de pré-formas, mantas, tecidos ou outra, de modo a assegurar que não ocorre qualquer deslocamento durante o processamento. Adicionalmente, Rouison *et al.* (2006) [8] concluíram que a concentração de fibras e a pressão de injeção são parâmetros críticos para atingir um enchimento do molde adequado.

3.2. Seleção do termoplástico reativo–fibra vegetal

A metodologia seguida para a seleção da combinação termoplástico reativo-fibra vegetal contemplou duas fases:

1ª) uma análise inicial baseada na informação recolhida na revisão de literatura, que permitiu identificar: (i) os sistemas reativos passíveis de serem processados pela técnica de RTM com fibras naturais de origem vegetal e (ii) as fibras naturais mais atrativas em termos de propriedades mecânicas. Como o objetivo deste trabalho é a produção de componentes estruturais, a recolha bibliográfica foi focada nas fibras vegetais provenientes dos caules das plantas, por serem as mais interessantes em termos de propriedades mecânicas, como foi detalhado no subcapítulo 2.3.4;

2ª) a seleção final dos materiais, baseada essencialmente na informação técnica recebida de empresas fornecedoras das matérias-primas contactadas. Esta etapa será descrita no subcapítulo 3.2.2.

3.2.1. Precursores termoplásticos compatíveis com fibras vegetais e a técnica de fabrico por RTM

Como já foi referido anteriormente, as baixas temperaturas de processamento das fibras vegetais limitam o tipo de polímeros termoplásticos que podem ser selecionados para constituir a matriz. Os termoplásticos que requerem temperaturas de processamento superiores a 200 °C são inadequados devido ao desencadeamento dos processos de degradação térmica das fibras, com a consequente redução de propriedades mecânicas do compósito produzido. Esta razão parece indicar que os termoplásticos que apresentam um elevado ponto de fusão, não podem ser considerados materiais candidatos para processamento pelas técnicas tradicionais de processamento de compósitos termoplásticos. Contudo, ao utilizar o processamento reativo, estes termoplásticos devem ser considerados

uma opção, uma vez que os seus precursores poliméricos apresentam uma temperatura de fusão inferior. A Tabela 3.1 compara a temperatura de processamento requerida nos processos tradicionais e no processamento reativo, para algumas matrizes termoplásticas mais comuns. É possível constatar uma redução significativa da temperatura para os designados plásticos de engenharia (por exemplo, PA-6, PA-12, PBT, PMMA) quando é utilizado o processamento reativo. Relativamente aos plásticos designados de elevada performance (por exemplo, PEEK e PPS) a redução de temperatura é relativamente pequena, uma vez que os seus precursores apresentam um elevado ponto de fusão. Dos materiais apresentados na tabela, apenas podem ser considerados como materiais candidatos a matriz a utilizar em compósitos de fibras vegetais, a PA-6, o PBT, a PMMA e, com algumas reservas, a PA-12. Destes materiais apenas foram encontrados em comercialização para processamento reativo de compósitos os precursores da PA-6 (ϵ -caprolactama), da PA-12 (ω -laurolactama) e do PBT (CBT), cuja informação (incluindo a temperatura de processamento) já foi apresentada no subcapítulo 2.2.3.

Tabela 3.1: Comparação das temperaturas de processamento para processamento tradicional por fusão e processamento reativo, para algumas matrizes termoplásticas mais comuns [2].

Matriz termoplástica	Temperatura de processamento [°C]		
	Processamento tradicional	Processamento reativo	Redução de T
PA-6	230-290	140-160	70-150
PA-12	230-270	180-245	0-90
PBT	250-270	180-200	50-90
PMMA	220-260	120-160	60-140
PC	265-360	250	15-110
PET	265-325	250-325	0-15
PES	330-390	300	30-90
PPS	330	300	30
PEEK	380-390	350	30-40

Nos parágrafos seguintes é feita uma análise da adequabilidade dos três precursores supramencionados para a aplicação pretendida e efetuada a respetiva seriação.

Precursor da PA-12

Para além de requerer uma temperatura de processamento que está no limite, ou que pode mesmo ultrapassar (180-245 °C) a temperatura de início de degradação das fibras vegetais, o processamento do precursor da PA-12 requer o arrefecimento do molde para promover a solidificação e cristalização da PA-12 produzida. Por estes motivos, este precursor

não parece constituir uma alternativa viável para constituir a matriz do compósito que se pretende desenvolver.

Precursor da PA-6

A polimerização aniónica do precursor ϵ -caprolactama em PA-6 é usualmente conduzida em simultâneo com a cristalização (processamento isotérmico), num intervalo de temperaturas compreendido entre 140 °C e 160 °C. Apesar de a reação de polimerização ser exotérmica e conduzir a um aumento de temperatura na ordem dos 20-40 °C [20], este valor não é considerado suficientemente elevado para comprometer a integridade das fibras vegetais. Assim, este material pode ser considerado como um forte candidato para a aplicação proposta neste trabalho de investigação.

Precursor do PBT

A polimerização da resina de tereftalato de butileno cíclico (CBT) pode ser conduzida a uma temperatura inferior ou superior à de fusão do PBT. Usualmente é selecionado o processamento isotérmico entre 180 e 200°C, para evitar a etapa de arrefecimento do molde antes da desmoldação do componente produzido. A reação de polimerização é aproximadamente atérmica, motivo pelo qual se pode considerar esta resina como uma forte candidata a matriz para constituir o compósito que se pretende produzir.

Dos três sistemas reativos apresentados, apenas o ϵ -caprolactama e a resina CBT se mostraram adequados ao processamento de compósitos reforçados com fibras vegetais, desde que seja selecionado o método isotérmico. A temperatura máxima de processamento é aproximadamente a mesma para os dois precursores (na ordem dos 200 °C). O processamento por RTM destes materiais, combinados com reforços resistentes a temperaturas significativamente superiores à do polímero PBT, tem sido alvo de investigação por diversos autores (subcapítulo 3.1). Por outro lado, tanto a PA-6, como o PBT, já foram combinados com fibras de origem vegetal, na produção de compósitos reforçados com fibras curtas pela técnica tradicional de moldação por injeção [14, 13]. O sistema reativo do PBT é comercializado tanto na forma monocomponente como bicomponente. Isto é, a resina já é fornecida com o catalisador incorporado ou os dois componentes do sistema são fornecidos separadamente. Relativamente ao sistema reativo da PA-6, com base na pesquisa efetuada ao *site* da empresa *Bruggemann* e nas referências bibliográfica onde foi utilizado este sistema, é possível concluir que só são comercializados sistemas em que os três componentes

(monómero, iniciador e catalisador) são fornecidos separadamente (o mais usual), ou sistemas em que é fornecido o ϵ -caprolactama e um sistema líquido ativador que já possui na sua formulação o iniciador e o catalisador. Ambos os precursores devem ser submetidos a operações de secagem prévias para remoção da humidade residual. As várias referências consultadas permitem também constatar que o sistema reativo da PA-6 é mais exigente relativamente às condições de armazenamento e processamento dos materiais, sendo requerida usualmente uma atmosfera inerte de azoto.

Face ao exposto, é de prever que o processamento reativo do PBT seja mais interessante, em resultado da menor complexidade associada, quer ao processamento, quer ao equipamento necessário para o mesmo.

3.2.2. Seleção e aquisição do precursor termoplástico e da fibra vegetal

Com o objetivo de proceder à seleção e aquisição quer do sistema reativo quer das fibras vegetais foram contactadas diversas empresas, nomeadamente:

Termoplásticos reativos

- *Brüggemann Chemical* [128];
- *Cyclics Corporation* [129].

Fibras vegetais

- *Agrofibre SA* [130];
- *TeelGRT* [131];
- *International Fiber Corporation* [132];
- *HempFlax BV* [133];
- *Hemcore Hemp Fibres* [134];
- *EIHA – European Industrial Hemp Association* [135];
- *Bast Fibers LLC* [136];
- *Celesa* [137];
- *NPSP Composites* [138];
- *Composites Evolution* [139].

Após a análise cuidada da informação reunida, proveniente das duas empresas fornecedoras de termoplásticos reativos, foi selecionado o sistema CBT, mais especificamente

a resina monocomponente CBT[®]160, que já inclui na sua composição química o catalisador. A escolha deste precursor deveu-se essencialmente à maior simplicidade e eficiência no processamento [140]. De acordo com o fornecedor, a resina necessita de ser submetida a uma operação prévia de secagem (80 °C, durante 2 horas) para que a reação de polimerização não seja comprometida pela presença de humidade. Esta operação não tem necessariamente de ser realizada em atmosfera inerte [64]. A resina monocomponente é aconselhada para processos como a moldação por pultrusão, moldação por compressão, moldação por transferência de resina, infusão a vácuo, entre outras [140, 141, 142, 69, 143]. Alguns trabalhos de investigação reportam a utilização deste precursor conjuntamente com o processo de RTM para a produção de compósitos reforçados com fibras sintéticas, em condições isotérmicas e não isotérmicas [26, 30, 127, 144, 15, 18, 29]. Contudo, a maioria destes trabalhos reporta a utilização do sistema bicomponente, onde o catalisador é adicionado à resina durante o processamento. A adoção do sistema bicomponente prende-se com o facto de que, apesar de introduzir maior complexidade, quer no equipamento, quer no processamento, permite um maior controlo da janela temporal de impregnação, pois o catalisador só é adicionado à resina instantes antes da injeção. Por este motivo, o conhecimento atual em relação ao processamento de sistemas monocomponentes ainda é muito escasso.

Conforme referenciado anteriormente, a seleção das fibras vegetais foi preferencialmente direcionada para as fibras provenientes do caule das plantas, nomeadamente para as fibras de linho e de cânhamo. Tendo em vista a produção de compósitos via RTM, procurou-se adquirir as fibras na forma de tecido para facilitar o seu processamento. Esta necessidade resulta do facto destas fibras exibirem um comportamento tipo efeito de mola (*Spring Back Behaviour*), que dificulta o fecho do molde e que facilita a sua movimentação durante o processamento. Esta fase tornou-se mais demorada porque a maioria das empresas não manifestou interesse em colaborar ou em fornecer pequenas quantidades de fibra. O processo culminou com a aquisição de fibras de linho não tratadas, na forma de tecido entrelaçado bidirecional, à *empresa Composites Evolution* (Reino Unido) [139]. Esta empresa comercializa fibras naturais com as características adequadas à produção de compósitos de elevado desempenho, pelas técnicas de moldação líquida tradicionais, como sejam a moldação manual, a infusão a vácuo, a moldação por transferência de resina, entre outras.

3.3. Resina CBT[®]160

Conforme referenciado anteriormente, a resina selecionada para este trabalho foi a CBT[®]160 ($M_w=(220)_n$, $n=2-7$), adquirida na forma de grânulos brancos à empresa *Cyclics Corporation*. Este consiste numa mistura de oligómeros de CBT de baixo peso molecular com dois a sete grupos butilo ($\cong 40\text{wt\%}$ dímero, $\cong 35\text{wt\%}$ trímero, $\cong 15\text{wt\%}$ tetrâmero, $\cong 10\text{wt\%}$ de pentâmero e superiores) e que já tem incorporado na sua formulação química o catalisador *Fascat[®]4101*, numa proporção de 0,35wt% [5]. Este catalisador é um composto à base de estanho (percentagem mássica de 48,5%), fórmula química $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ e peso molecular $M_w=245,3$. A Figura 3.5 ilustra esquematicamente o mecanismo de polimerização da resina CBT[®]160. Como se mostra na figura, quando esta é aquecida à temperatura adequada (entre 180°C e 200 °C) é desencadeado o processo de polimerização, os anéis de CBT abrem para formar o PBT de elevado peso molecular, num processo aproximadamente atérmico [141]. Com o objetivo de distinguir o polibutileno tereftalato desenvolvido neste trabalho de investigação do processado pela via tradicional, este passará a ser designado doravante de pCBT (Butileno Tereftalato Cíclico polimerizado).

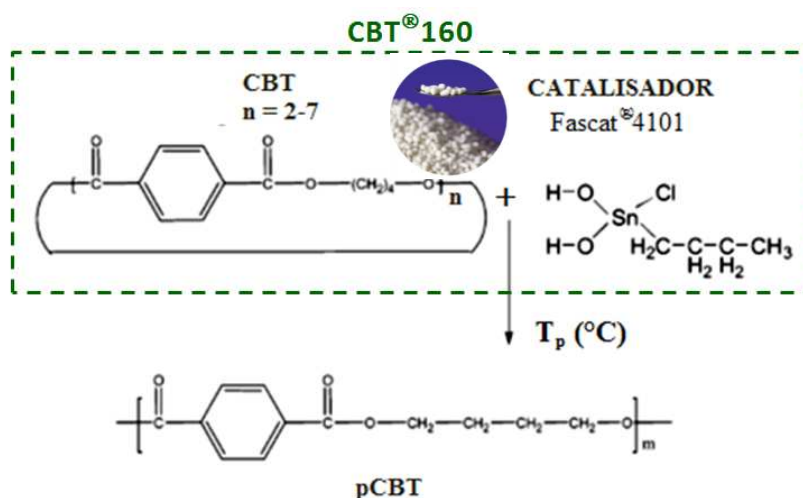


Figura 3.5: Resina CBT, catalisador Fascat[®] 4101 e polimerização do CBT em pCBT (adaptado de Tripathy et al. (2005) [36]).

Como a resina CBT consiste numa mistura de oligómeros, esta exibe um intervalo de fusão e não uma temperatura de fusão bem definida. Este intervalo de fusão é indicado por alguns autores como estando situado entre os 120 °C e 160 °C [18, 29]. De acordo com *Daniel Brunelle (2008)* [62], os oligómeros de CBT “amolecem” aos 140 °C e apresentam-se completamente fundidos entre 160 e 190 °C. O comportamento térmico caraterístico da resina CBT catalisada pode ser observado no termograma DSC da Figura 3.6. Neste caso em

particular, os resultados apresentados foram obtidos por Parton (2006) [18], que utilizou um sistema reativo bicomponente constituído pela resina CBT (designada de CBT-XB0) misturada com 0,33 wt% de catalisador *Fascats*[®] 4101. No termograma apresentado, para além de ser identificado o intervalo de fusão característico da mistura de oligómeros, é ainda evidenciado o intervalo de temperatura para o qual se verifica a cristalização a “frio” do polímero produzido (com temperatura de pico próxima dos 190 °C), bem como o comportamento de fusão do polímero final (com temperatura de pico próxima dos 220 °C).

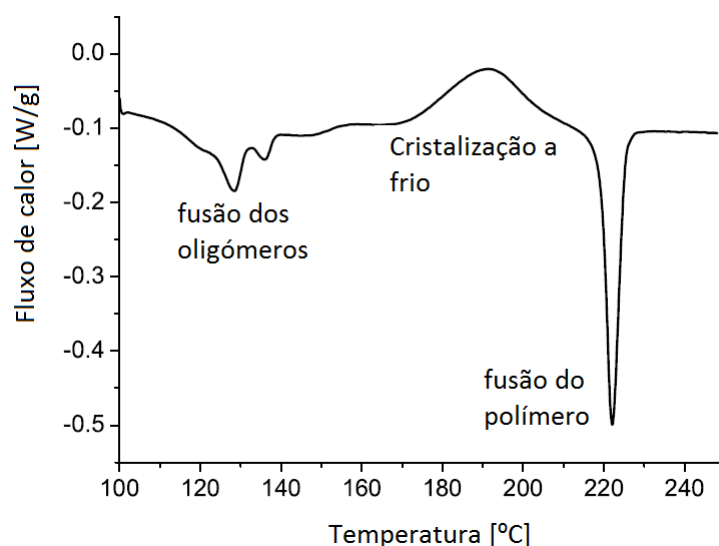


Figura 3.6: Curva DSC do sistema bicomponente CBT-XB0+0,33wt% *Fascats*[®] 4101 aquecido a uma taxa de 5 °C/min de 100 a 250 °C, evidenciando o intervalo de fusão dos oligómeros, a cristalização a frio do polímero formado e a temperatura final do polímero (adaptado de Parton (2006) [18]).

A temperatura aconselhada para o processamento isotérmico da resina CBT é de 190 °C e o tempo de permanência à temperatura, tendo em consideração o tipo e concentração de catalisador, é de 30 min [141, 18, 29]. A esta temperatura a resina apresenta uma viscosidade inicial extremamente baixa, condição fundamental para que seja promovida a impregnação adequada do reforço. A Figura 3.7 mostra a dependência do tempo de impregnação e de polimerização em função da temperatura para um sistema reativo constituído pela resina CBT e por 0,45 wt% de catalisador *Fascats*[®] 4101. À temperatura de 190 °C, o tempo de impregnação (tempo que a resina demora a atingir a viscosidade de 1 Pa.s) é de 5 min e o tempo de polimerização requerido situa-se entre os 25 e os 30 min.

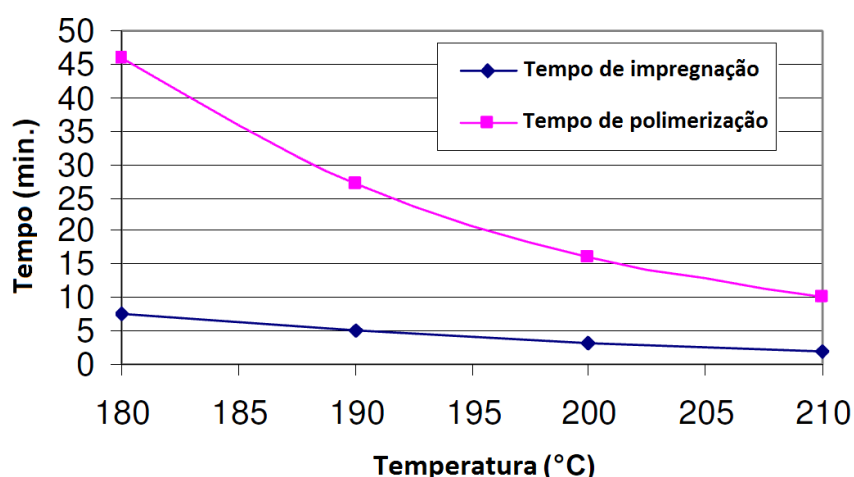


Figura 3.7: Tempo de impregnação e de polimerização para a resina CBT com 0,45% Fascat® 4101 (adaptado de Baets (2008) [29]).

Alguns autores indicam que a utilização de resinas monocomponente requer uma taxa mínima de aquecimento, no intervalo de temperaturas compreendido entre 120 °C e 190 °C, para que a reação de polimerização não seja restringida pelo mecanismo de cristalização. Uma taxa de aquecimento muito baixa pode fazer com que o material cristalize como oligômero impedindo o seu processo de polimerização [145]. *Winckler et. al (2002)* [140] reportam, na patente US 6369157 B, ser necessária uma taxa de aquecimento mínima de 10°C/min para que seja verificada a polimerização completa do material.

Adicionalmente, tem sido reportado por diversos investigadores que o processamento isotérmico por RTM conduz a um pCBT muito mais frágil que o PBT convencional. Esta fragilidade tem sido atribuída ao elevado grau de cristalinidade, à formação de cristais perfeitos de elevada dimensão e ao menor número de moléculas de ligação intercrystalina (*tie molecules*) no pCBT [146, 67, 16, 65, 18, 144]. Com a finalidade de avaliar a influência das condições de processamento na morfologia cristalina do polibutileno tereftalato, Parton (2006) [18] caracterizou, através das técnicas de difração de raios-X de alto ângulo (WAXD: do inglês *Wide-Angle X-ray Diffraction*) e de microscopia eletrónica de transmissão (TEM: do inglês *Transmission Electron Microscopy*), amostras de PBT convencional produzido pelo processo de injeção e de pCBT produzido isotermicamente à temperatura de 190 °C pelo processo de RTM. O padrão de difração por raios-X evidenciou a mesma fase cristalina para ambas as amostras (α) e a maior dimensão e perfeição dos cristais de pCBT. As micrografias de TEM permitiram confirmar os resultados da WAXD. Contrariamente ao observado para o PBT, as lamelas cristalinas no pCBT mostraram estar bem definidas, bem orientadas e mais espessas. A investigadora verificou ainda que a transição entre a fase cristalina e a fase

amorfa era mais pronunciada no pCBT, situação que relacionou com o menor número de moléculas de ligação intercristalinas (*tie-molecules*). Estes resultados permitiram justificar a menor resistência à tração e a maior fragilidade do pCBT produzido isotermicamente por RTM. Com o objetivo reduzir a fragilidade do pCBT processado isotermicamente têm sido estudados, por diversos investigadores, métodos de modificação física e química da matriz. Algumas das técnicas de modificação física experimentadas incluem a adição de nanotubos de carbono (NTC) [127, 67], de montmorilonita (mineral) e de argila orgânica [73]. Em relação à modificação química evidencia-se a adição de policaprolactona (PCL) [15, 67], de ϵ -caprolactona [146], de polivinil butiral (PVB) [147], de tetrahidrofurano (THF) [39] e de resina de epóxido bifuncional de baixo peso molecular [142].

Na Tabela 3.2 são indicadas as propriedades mecânicas à tração e à flexão (módulo de elasticidade (E), tensão (σ) de cedência para materiais dúcteis e de rotura para frágeis e respetiva extensão (ϵ)) do PBT convencional e do pCBT puro, processado em condições isotérmicas e não isotérmicas, através de processos de moldação diferentes. É igualmente indicada, para cada situação, o tipo de rotura e o grau de cristalinidade do polímero produzido. A análise da informação constante na tabela permite confirmar a natureza frágil do pCBT e a sua menor resistência mecânica, pelo menos à flexão, quando é processado isotermicamente à temperatura de 190 °C. Nesta condição, foram determinados graus de cristalinidade (χ_c) que variaram entre os 42,5% e os 47%, valores significativamente superiores aos obtidos para o PBT convencional (que ronda o 35%) e que justificam a sua maior fragilidade. O arrefecimento rápido do molde, após polimerização e cristalização da resina, não reduz, aparentemente, a fragilidade da resina mas conduz a uma melhoria da resistência à flexão e à tração, para valores similares à do PBT convencional. A separação dos processos de polimerização e de cristalização (processamento não isotérmico), mantendo o arrefecimento lento do molde após cristalização, parece ter um efeito similar. Por outro lado, processamento não isotérmico da resina acompanhado de um arrefecimento rápido do molde origina um pCBT dúctil com um grau de cristalinidade similar ao PBT (34%) e com propriedades mecânicas equiparáveis ou mesmo superiores. Esta solução não é viável nem para o processamento RTM, devido ao aumento significativo da duração do ciclo global de produção, nem para a produção de compósitos com reforços de natureza vegetal, devido à baixa resistência térmica que caracteriza este tipo de fibras.

Tabela 3.2: Propriedades mecânicas e grau de cristalinidade do pCBT processado em condições isotérmicas e não isotérmicas.

Fonte	Sistema reativo	Operação de secagem	Método e ciclo de produção	Rotura	σ_f [MPa]	E_f [GPa]	ε_f [%]	σ_t [MPa]	E_t [GPa]	ε_t [%]	$\chi_{c,DSC}$ [%]
[18]	CBT + Fascat® 4101	110 °C, 12 h	RTM, Isotérmico 190 °C, 30 min	Frágil	54±5	3,2±0,1	1,7±0,2	-	-	-	47±2
			RTM, Não isotérmico 230 °C, 20 min → 190°C	Frágil	73±14	3,1±0,2	2,3±0,6	-	-	-	42±2
			Compressão a quente, Não isotérmico 240 °C, 20 min → Arrefecimento rápido	Dúctil	75±6	2,4±0,3	3,5±0,2	-	-	-	34±1
	PBT comercial Ultradur® B4250		Moldação por injeção	Dúctil	67±9	2,2±0,1	3,3±0,1	-	-	-	35±1
[16]	XB3-CA4	Forno a vácuo 12 h, 90 °C	Compressão a quente, 190°C, 30 min → Arrefecimento rápido	Frágil	104,2±9,2	2,4±0,7	-	58,6±2,5	2,3±0,1	8,0±1,4	48,6
	PBT comercial Ultradur® B4500	-	Moldação por injeção → Arrefecimento rápido	Dúctil	112,4±4,2	2,3±0,1	-	55,9±0,1	2,4±0,2	2,3±1,6	34,6
[127]	CBT100 + Fascat® 4101	110 °C, 12 h	VARTM 190°C, 30 min	-	74±4	3,17±0,07	3,9±0,7	-	-	-	42,5±0,7
[15]	CBT + Fascat® 4101	110 °C, 12 h	VARTM 190°C, 30 min	-	61±3	3,5±0,1	1,9±0,1	-	-	-	44±1
	PBT		Moldação por injeção	-	73±10	2,52±0,1	Não rompeu	-	-	-	-
[142]	CBT® 160	Forno a vácuo 8h, 80 °C	Compressão a quente 250 °C, 20 min em atmosfera ambiente→ Arrefecimento rápido	Frágil	-	-	-	57±5	2.8±0.4	7±3	-

Processo de Fabrico e Seleção do Sistema Termoplástico-Fibra Vegetal

Fonte	Sistema reativo	Operação de secagem	Método e ciclo de produção	Rotura	σ_f [MPa]	E_f [GPa]	ε_f [%]	σ_t [MPa]	E_t [GPa]	ε_t [%]	$\chi_{c/DSC}$ [%]
[39]	CBT-XB3	Forno a vácuo 8h, 80 °C	Compressão a quente 250 °C, 20 min em atmosfera ambiente → Arrefecimento rápido	Frágil				56 ± 8	2.7±0.3	6,7±2,9	-
[65]	CBT+Stannoxane	Forno a vácuo 4h, 110°C	Compressão a quente 250 °C, 20 min→ Arrefecimento sob pressão constante	Frágil	-	-	-	45,9	3,02	-	-

3.4. Fibras de Linho

3.4.1. Características dos tecidos adquiridos

Foram adquiridos dois tipos de tecido de linho bidirecional (2D), de designação comercial *Biotex Flax 3H Satin* e *Biotex Flax 4x4 Hopsack*, que diferem na sequência de entrelaçamento (ver Figura 3.8) e na gramagem (massa por unidade de área). Estes não foram submetidos a qualquer tipo de tratamento superficial.



Biotex Flax 3H Satin 420 g/m²



Biotex Flax 4x4 Hopsack 510 g/m²

Figura 3.8: Tecidos em fibra de linho adquiridos à empresa Composites Evolution [139].

Os tecidos 2D são produzidos por uma operação designada de tecelagem, que consiste no entrelaçamento de fios (*yarns*) segundo duas direções mutuamente perpendiculares (uma na direção da tecelagem, que se designa de teia, e outra na direção transversal, que se designa de trama), conforme representado esquematicamente na Figura 3.9. A “fixação mecânica” entre fios adjacentes, promovida pelo entrelaçamento, contribui significativamente para o aumento da resistência interfacial/interlaminar do compósito [148]. Nos tecidos não entrelaçados, esta propriedade é proporcionada unicamente pela adesão.

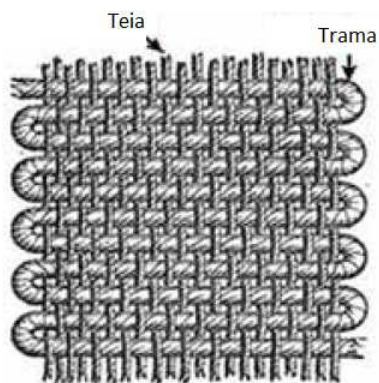


Figura 3.9: Tecelagem de tecidos 2D: teia e trama [149] .

A tecelagem dos tecidos pode apresentar padrões variados, dependendo essencialmente do número de fios que constituem a trama e a teia e da sequência de entrelaçamento (*Plain, Twill, Satin, Hopsack*, entre outros). A arquitetura do tecido tem influência direta em propriedades como a estabilidade, a permeabilidade, a capacidade de conformação à forma do molde e a anisotropia [148]. Relativamente aos padrões adquiridos, no 3H *Satin* cada fio de trama passa por cima de três fios de teia, enquanto no 4x4 *Hopsack* a trama e a teia são constituídos por quatro fios e a sequência de entrelaçamento consiste na passagem alternada da trama, por cima e por baixo da teia (ver Figura 3.8). Regra geral, a arquitetura *Satin* confere maior capacidade de conformação e possui maior permeabilidade, ou seja, maior facilidade de impregnação [149]. As características dos tecidos dependem igualmente do nível de torção dos fios utilizados na sua produção. Os fios produzidos pelas técnicas de fiação convencionais são caracterizados por serem altamente torcidos (*twisted yarns*), com as fibras naturais que os constituem (de pequeno comprimento) orientadas preferencialmente ao longo de uma trajetória helicoidal. Quanto maior for o nível de torção maior será o desalinhamento das fibras e a dificuldade de impregnação. Os fios utilizados na produção dos tecidos *Biotex* são obtidos por uma técnica de fiação recente, que permite o seu fabrico sem torção (*Twistless Technology*). Esta característica contribui para uma melhoria significativa das propriedades mecânicas das fibras naturais (estão alinhadas na direção das solicitações exteriores), da molhabilidade e impregnação do tecido pela matriz (o fio não está tão “compacto”) e, conseqüentemente, das propriedades mecânicas do compósito produzido. A Figura 3.10 mostra a técnica utilizada na tecelagem dos fios *Biotex*, que possuem, em qualquer dos padrões adquiridos, uma massa linear de 0,250 g/m (250 tex).



Figura 3.10: Tecelagem dos tecidos Biotex [139].

A possibilidade de pré-orientar as fibras nas direções desejadas, a capacidade de conformação a formas complexas do molde (propriedade que se designa de *drapability*), a

redução dos custos de fabrico e as elevadas propriedades mecânicas, constituem a força motriz para a crescente utilização dos tecidos na produção de compósitos estruturais.

3.4.2. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das fibras de origem vegetal foi abordada no subcapítulo 2.3.5. A análise da bibliografia específica consultada sugere que, numa primeira análise, não ocorre degradação térmica dos constituintes principais das fibras vegetais se o processamento das mesmas se realizar à temperatura de 190 °C⁹. Na Figura 3.11 é apresentado o termograma DSC obtido por Shinoj *et. al.* (2010) [110]. Estes investigadores estudaram a estabilidade térmica de fibras de linho e de cânhamo não tratadas, bem como de fibras de palmeira sem e com tratamento de mercerização. A análise das curvas permite confirmar a similaridade no comportamento térmico das diferentes fibras vegetais, assim como que o tratamento de mercerização inverte a natureza endotérmica da reação de degradação da celulose (particularidades já reportadas no subcapítulo 2.3.5). Das fibras extraídas do caule das plantas, as fibras de linho mostraram ser mais estáveis que as de cânhamo, dado que a segunda temperatura de pico, considerada como referência para o início do processo de degradação, é mais elevada (286,66 °C e 243,38 °C, respetivamente). Na Tabela 3.3. são resumidas as temperaturas características da degradação das fibras de linho obtidas por alguns investigadores.

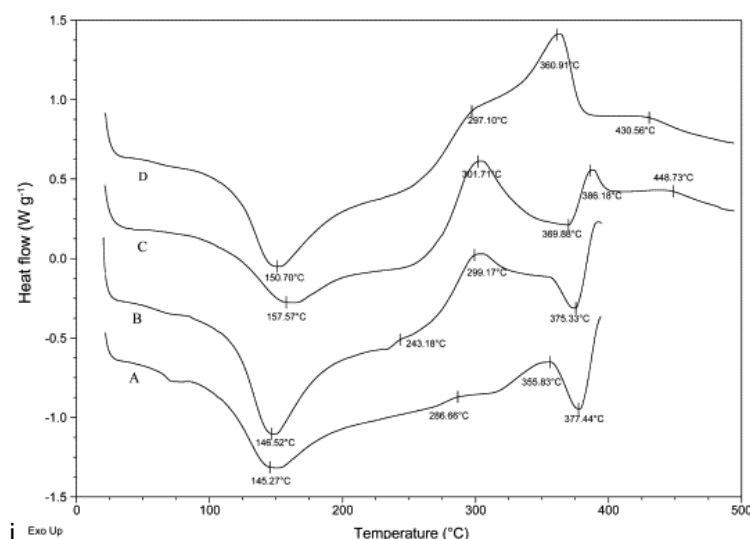


Figura 3.11 Termogramas DSC: A - fibras de linho; B - Fibras de cânhamo; C - fibras de palmeira; D - fibras de palmeira mercerizadas [110].

⁹ Conclusão baseada em análises de DSC, TGA e DTG.

Tabela 3.3: Temperaturas de pico características da degradação de fibras de linho.

Fonte	Amostra	Temperaturas de pico [°C]				
		T_1^{10}	T_2^{11}	T_3	T_4^{12}	T_5^{13}
[113]	Fibras de linho não tratadas	n.d. ¹⁴	285	n.d.	345	n.d.
[110]		145,27	286,66	355,83	377,44	n.d.
[150]		107,25	n.d.	349,21	366,76	380,70

De salientar que neste estudo foi avaliada a estabilidade térmica das fibras de linho adquiridas através da realização de ensaios de DSC. Para o efeito as fibras foram submetidas a um ciclo de temperatura – tempo similar ao selecionado para o processamento por RTM. Os resultados desta análise são apresentados no subcapítulo 5.3.1.

Conforme mencionado anteriormente, as fibras de linho devem ser submetidas a uma operação prévia de secagem. A operação é realizada usualmente em fornos de ventilação forçada durante 24 h. A temperatura utilizada nos trabalhos de investigação consultados oscila entre os 60 e os 80 °C [151, 97, 152, 153]. Atendendo à influência negativa da humidade na qualidade da adesão na interface pCBT/fibras de linho e no processo de polimerização da resina CBT[®]160, selecionou-se para este trabalho de investigação a secagem em forno de ventilação forçada durante 24 h à temperatura de 80 °C. Com o objetivo de avaliar a evolução temporal da libertação/absorção de humidade das fibras adquiridas procedeu-se à realização de ensaios de humidade. Os resultados destes ensaios são apresentados no subcapítulo 4.6.3.

¹⁰ Libertação de humidade.

¹¹ Decomposição da hemicelulose.

¹² Decomposição da celulose.

¹³ Decomposição da lenhina

¹⁴ Não disponibilizada.

Sistema de produção por RTM: Desenvolvimento, otimização e fabrico

4.1. Introdução

A produção dos compósitos propostos neste trabalho de investigação requereu o desenvolvimento e a conceção de um equipamento RTM que permitisse o processamento reativo a temperaturas elevadas. O equipamento, criado de raiz, teve em consideração as diferenças existentes entre o processamento reativo de polímeros termoendurecíveis e termoplásticos, bem como, o tipo de resina a processar (CBT[®] 160-sistema monocomponente) e a natureza vegetal das fibras de reforço. Inicialmente, foi estudada a possibilidade de aquisição de um equipamento comercial para efetuar a fusão da resina (reator). Contudo, o valor de aquisição deste equipamento, mesmo sem considerar as alterações necessárias, encontrava-se fora do orçamento disponível. Assim, o equipamento desenvolvido consiste essencialmente num molde aquecido, num sistema para fusão da resina CBT[®] 160 e num sistema de injeção para promover a transferência da resina do sistema de fusão para o molde, tudo em atmosfera controlada de azoto. Adicionalmente, tendo como objetivo satisfazer os

parâmetros térmicos de processamento foram ainda desenvolvidos e implementados sistemas de controlo de temperatura.

A Figura 4.1 mostra o sistema de produção por RTM desenvolvido, que será detalhado neste capítulo.



Figura 4.1: Sistema desenvolvido de produção por RTM.

4.2. Metodologia adotada

A metodologia seguida no desenvolvimento e otimização do sistema de produção por RTM compreendeu essencialmente cinco fases, que a seguir se identificam:

1ª) Definição dos parâmetros globais de processamento, tendo por objetivo a produção de placas com dimensões de 100x100x4 mm³;

2ª) Projeto, conceção e montagem inicial das diferentes partes que constituem o sistema produtivo (molde, sistema de fusão e sistema de injeção), tendo como base os parâmetros de processamento pré-estabelecidos e o *know how* tecnológico inerente ao processamento por RTM;

3ª) Implementação de equipamentos elétricos de comando, proteção e controlo dos sistemas térmicos envolvidos;

4ª) Sintonização dos sistemas de controlo de temperatura, de acordo com os parâmetros térmicos de processamento;

5ª) Otimização do equipamento e dos parâmetros de processamento e controlo, com base na análise do funcionamento do sistema produtivo e na qualidade das placas produzidas.

A implementação desta metodologia envolveu a realização de mais de 80 ensaios até ao início efetivo de produção de placas para caracterização térmica, mecânica e morfológica dos materiais. Na Figura 4.2 é apresentada uma representação esquemática da metodologia adotada.

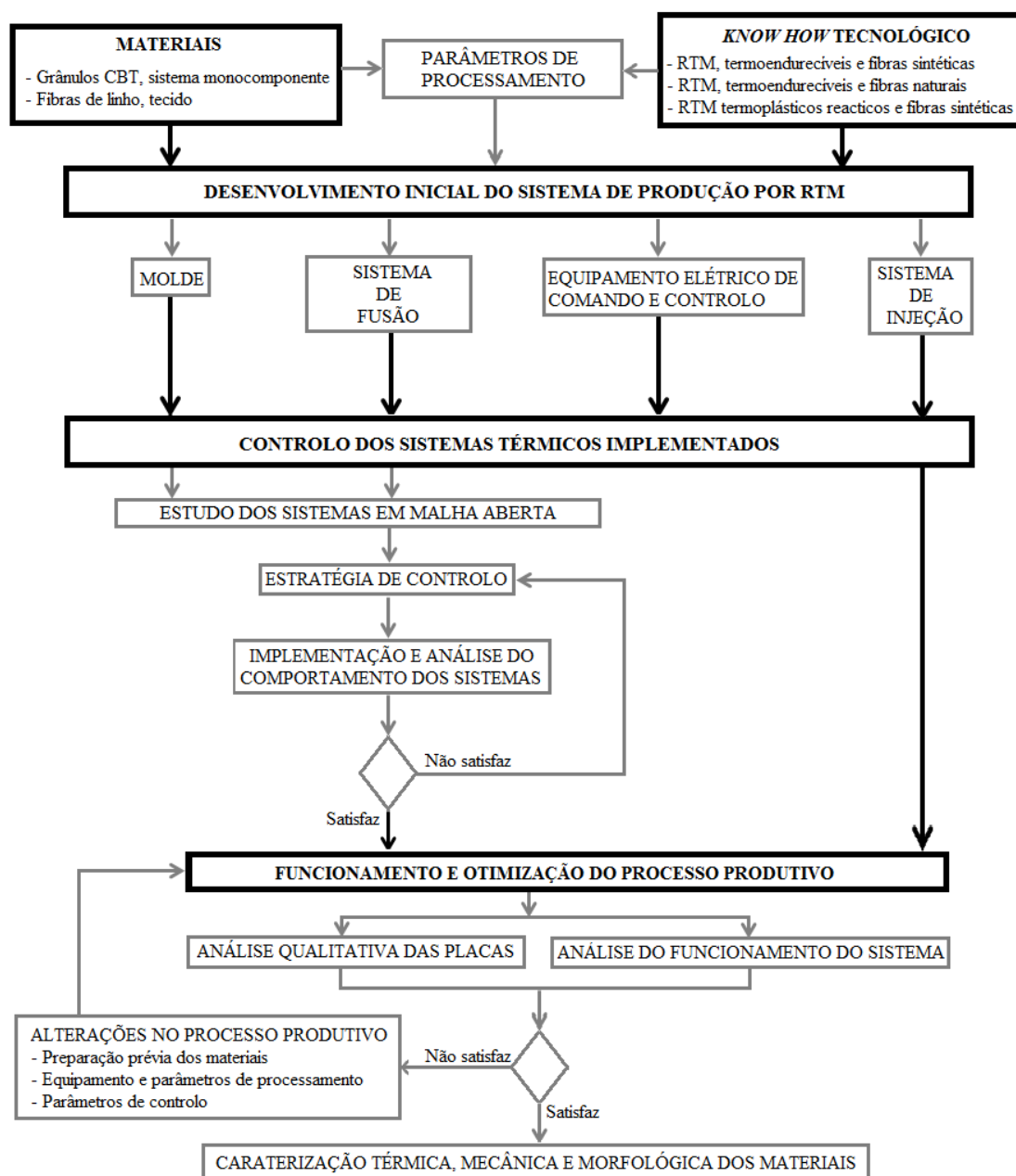


Figura 4.2: Metodologia adotada no desenvolvimento e otimização do sistema de produção por RTM.

4.3. Parâmetros de processamento

A definição inicial dos parâmetros de processamento teve em consideração o conhecimento científico atual, quer das características dos materiais envolvidos, quer do processamento reativo por RTM da resina CBT, bem como indicações sugeridas pelo fornecedor da resina. A este nível foram definidos os seguintes parâmetros: (i) taxa mínima de aquecimento da resina; (ii) temperatura e a gama de pressão de injeção da resina no molde; e (iii) temperatura e tempo de polimerização/cristalização no molde. Dado que estes parâmetros estão associados a diferentes fases do processo de fabrico, estes foram considerados apenas na conceção e desenvolvimento do sistema de produção responsável pelo seu cumprimento. As funções estabelecidas inicialmente para o desenvolvimento dos componentes do sistema produtivo foram:

SISTEMA DE FUSÃO: O sistema de fusão deveria promover o aquecimento da resina desde a temperatura ambiente até à temperatura de 190 °C e assegurar a manutenção da temperatura neste valor até que termine o processo de injeção da resina no molde. O aquecimento deveria ocorrer em ambiente protegido de azoto e promover uma taxa de aquecimento da resina de, pelo menos, 10°C/min no intervalo de temperatura compreendido entre 120 °C e 190 °C.

SISTEMA DE INJEÇÃO: Dada a evolução do perfil de viscosidade em função do tempo, à temperatura de 190 °C, a pressão de injeção (sob ação de azoto pressurizado) não poderia manter-se constante, tendo o seu valor sido estimado entre os 0,1 e 0,5 bar. Deveria ainda ser promovido o aquecimento do azoto e das tubagens de transporte (do azoto e da resina), de forma a evitar o arrefecimento da resina durante a fase de injeção.

MOLDE: O molde deveria ser aquecido rapidamente, desde a temperatura ambiente até à temperatura de 190 °C. Isto porque, no caso de produção de placas em material compósito, as fibras de linho são previamente colocadas no molde. Assim, o aquecimento deve ser rápido de modo a minimizar o tempo de exposição das fibras de linho. Deveria ainda manter essa temperatura durante pelo menos 30 min (tempo estabelecido para completar os processos de polimerização e de cristalização da resina entretanto injetada no seu interior à mesma temperatura).

Antes de iniciar o desenvolvimento do sistema de produção por RTM, confirmou-se a viscosidade inicial “tipo água” da resina CBT®160 através da realização de uma experiência.

Para o efeito a resina foi colocada num copo de vidro e o seu aquecimento foi promovido por intermédio de um simples disco de aquecimento. A medição da temperatura, efetuada por intermédio de um termopar imerso na resina, permitiu confirmar o intervalo de fusão da mesma. Foi ainda possível concluir que, tendo em consideração a dimensão das placas que se pretendem produzir, o aumento de viscosidade da resina ao longo do tempo permitiria processar a mesma pela técnica selecionada (análise qualitativa). Nesta fase foram ainda realizados ensaios de reologia à resina CBT[®]160 e de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) à resina CBT[®]160 e às fibras de linho. Os primeiros permitiram definir a janela temporal de processamento (tempo que a resina demoraria a atingir a viscosidade de 1 Pa.s quando submetida à temperatura constante de 190 °C) e a gama de pressão de injeção. Os ensaios DSC permitiram confirmar, entre outras propriedades, o intervalo de fusão da resina CBT[®]160 e a temperatura de início de degradação das fibras de linho adquiridas. É importante salientar que os resultados dos ensaios de reologia mostraram-se manifestamente diferentes dos esperados, pois a resina exibiu uma viscosidade inicial muito elevada (superior a 500 Pa.s). Este valor pode resultar: (i) da possível pré-polimerização da resina durante a fase de fabrico de amostras, em forma de disco, tal como requerido pelo ensaio; (ii) da degradação da resina durante as operações de manuseamento; ou (iii) da inadequabilidade das condições de ensaio para este tipo de polímero. Contudo, apesar de terem sido obtidos estes valores de viscosidade, a experiência descrita anteriormente permitiu confirmar qualitativamente a viscosidade “tipo água” da resina, reportada por diversos investigadores e pelo fornecedor da resina. Os resultados dos ensaios DSC foram de encontro ao esperado, permitindo confirmar o intervalo de fusão da resina CBT[®]160 (~110°C-160°C) e concluir que as fibras de linho, à partida, não se degradariam termicamente quando submetidas à temperatura e tempo de processamento selecionados. Os ensaios reológicos e de DSC são alvo de descrição mais detalhada no capítulo 5.

4.4. Desenvolvimento inicial do sistema de produção por RTM

No presente subcapítulo far-se-á uma descrição sumária dos constituintes do sistema produtivo desenvolvido, bem como dos equipamentos elétricos de comando, proteção e controlo.

4.4.1. Molde

Com o objetivo de produzir os materiais compósitos em estudo na forma de placas com dimensões de $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$, foi construído um molde em aço com forma exterior paralelepípedica (de dimensões $200 \times 150 \times 24 \text{ mm}^3$). A este molde foram acoplados dois racores para ligação das tubagens de injeção e de purga da resina. Por forma a facilitar a etapa de desmoldação, o molde é constituído por três partes, permitindo ainda a incorporação de um sistema de arrefecimento. A cavidade do molde foi revestida com uma camada de *Flucoat 108*, que é um revestimento à base de teflon (PTFE) e que foi aplicado pela empresa Flupol (Campo Valongo). A aplicação deste revestimento resistente a elevadas temperaturas teve como objetivo facilitar a desmoldação das placas produzidas e a operação de limpeza. A estanquicidade do molde e dos racores foi assegurada pela utilização de vedantes resistentes a temperaturas superiores a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. O aquecimento do molde é proporcionado por intermédio de nove resistências de cartucho, ligadas em paralelo, e a medição de temperatura é efetuada por uma sonda de temperatura do tipo Pt100, colocada num dos oito orifícios concebidos para o efeito. As resistências e os sensores de temperatura foram ligados a um controlador de temperatura do tipo PID¹⁵ para o controlo dos parâmetros do ciclo térmico de processamento. A Figura 4.3 mostra o molde construído, com as resistências de cartucho e os racores montados. É possível visualizar ainda as três partes que o constituem (tampa, tampa com canal de entrada/saída da resina e placa da cavidade), bem como uma das ranhuras, localizada na superfície de encosto, para posicionamento de vedantes do tipo O-Ring. No anexo I são apresentados os desenhos de fabrico do molde e o estudo térmico efetuado para estimar: (i) a potência mínima de aquecimento, necessária para a seleção das resistências de cartucho e (ii) a evolução das temperaturas durante o estágio de aquecimento.

¹⁵ PID: Proporcional, Integral e Derivativo.

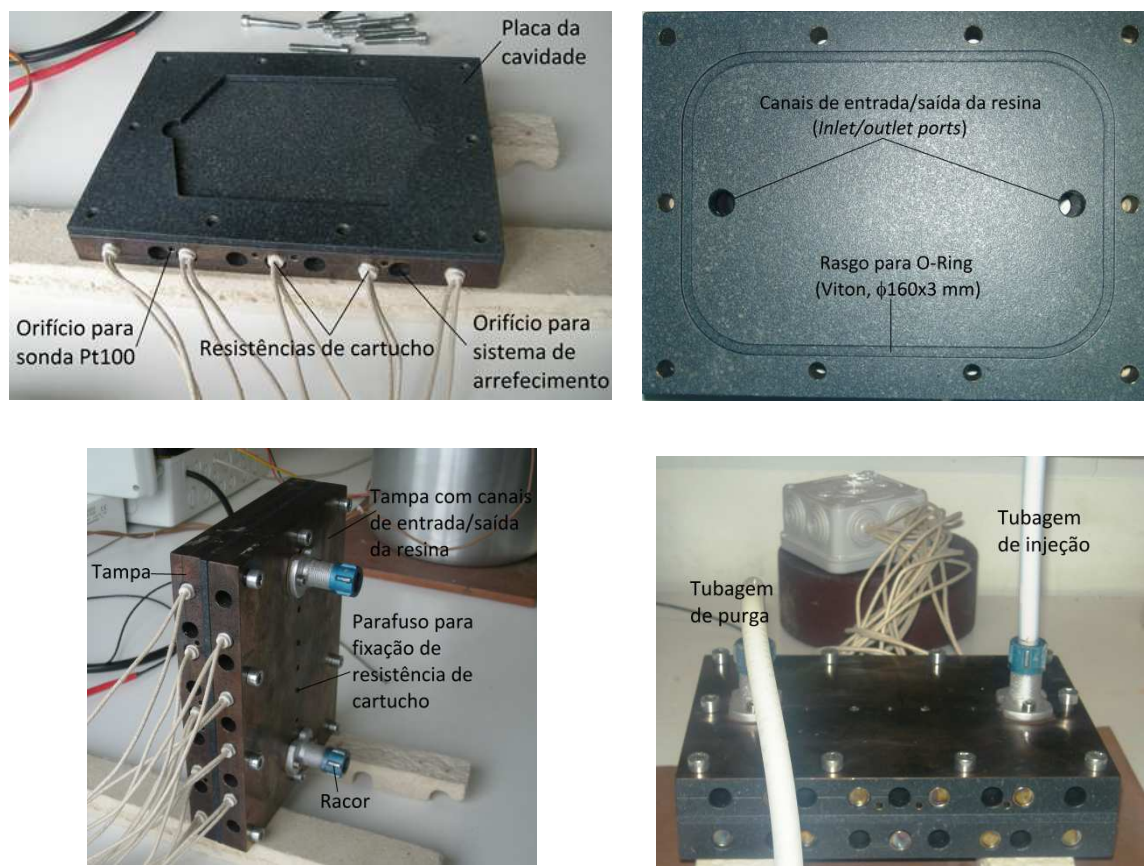


Figura 4.3: Molde desenvolvido para processamento por RTM.

4.4.2. Sistema de fusão

A fusão da resina é promovida em atmosfera controlada de azoto, no interior de um reservatório cilíndrico estanque em aço, que será designado de reservatório de fusão. Este é aquecido inicialmente por intermédio de duas resistências, posicionadas uma na sua base e outra na sua superfície lateral, e isolado termicamente. A tampa do reservatório contém cinco entradas estanques usadas para: i) posicionamento de um sensor de temperatura do tipo Pt100; ii) ligação à tubagem de transporte da resina do reservatório para o molde (tubagem de injeção); iii) ligação à tubagem de transporte do azoto sob pressão; iv) inserção da haste de um agitador mecânico; e v) introdução da resina CBT[®] 160 no interior do reservatório. A última entrada pode também ser utilizada para ligação ao vácuo, se for necessário. O reservatório foi pintado com uma tinta de elevada resistência térmica (*Krylon, Special Purpose High Heat& Radiator*), resistente a temperaturas até 538 °C em exposições de curta duração, e até 316 °C para períodos prolongados. A sua estanquicidade do reservatório de fusão foi assegurada pela incorporação de vedantes resistentes a temperaturas superiores a 200 °C. As resistências (dispostas em paralelo) e o sensor de temperatura foram ligados a um

Sistema de produção por RTM: Desenvolvimento, otimização e fabrico

controlador do tipo PID para controlo dos parâmetros térmicos. Na Figura 4.4 são mostradas fotografias do reservatório antes, durante e após a incorporação das resistências de aquecimento, e após finalizado. As resistências foram embebidas num banho de alumínio para garantir o seu posicionamento e otimizar a condutibilidade térmica (figuras b, c, d, e, f). O reservatório de fusão foi ainda colocado no interior de um recipiente cilíndrico e posicionado sobre uma placa semirrígida de isolamento em fibra cerâmica (figura g). O espaço compreendido entre o reservatório de fusão e o recipiente exterior foi preenchido com fibra cerâmica na forma de manta (*k-wool*) (figura h).



Figura 4.4: Fotografias de algumas etapas de produção do sistema de fusão:
a - reservatório cilíndrico fechado com agitador mecânico e racores montados; b, c, d, e, f -
incorporação das resistências de aquecimento; g - reservatório sem isolamento térmico e h - sistema
de fusão concluído.

Como se mostra na Figura 4.5 a resina é colocada no interior do reservatório de fusão com o auxílio de um copo de vidro (Linex, boro 3.3, 250 ml) parcialmente imerso num banho de óleo específico para banhos termostáticos (Julabo, *THERMAL H*), e aquecida por intermédio do sistema de resistências descrito anteriormente.



Figura 4.5: Reservatório cilíndrico aberto com copo de vidro no seu interior.

Para promover a uniformização da temperatura da resina procedeu-se à montagem do já mencionado agitador mecânico na tampa do reservatório (figura a), através de um suporte construído para o efeito. Este consiste essencialmente num motor elétrico acoplado a uma haste em aço inoxidável com uma hélice soldada na extremidade. A vedação da haste foi efetuada por intermédio de um anel de vedação de eixo radial resistente a temperaturas superiores a 200 °C (*Simrit, Simmerring*).

4.4.3. Sistema de injeção

No sistema desenvolvido a transferência da resina para o molde é conseguida por intermédio de azoto pressurizado, como se mostra na Figura 4.6. A ligação entre o reservatório de fusão, o molde e o sistema de injeção foi assegurada pela utilização de tubagens em PTFE desnaturalizado, semirrígidas, translúcidas, inertes e resistentes a temperaturas superiores a 260 °C (*SMC, TD1075-10*). A regulação da pressão de injeção foi realizada à saída da garrafa, por intermédio de um manoredutor de 3 bar, e a jusante da mesma, por uma válvula reguladora de pressão de precisão (*Norgren, R07-100-RNKG, RS 122-649*) ligada a um manómetro de precisão (*Festo, 162842*). Foi ainda desenvolvido um sistema de aquecimento do gás utilizado no processo de injeção, por recurso a um permutador de calor constituído por uma serpentina em cobre imersa num banho de óleo aquecido (*Julabo, THERMAL H*), no interior da qual circula o azoto pressurizado. O aquecimento das tubagens por onde circula o azoto e a resina fundida foi realizado por intermédio de resistências elétricas flexíveis com revestimento de silicone. Por último, a montagem de um termopar de fio na superfície da tubagem de transporte da resina e a ligação deste e das duas resistências de aquecimento a um controlador ON/OFF permitiu o controlo da temperatura.

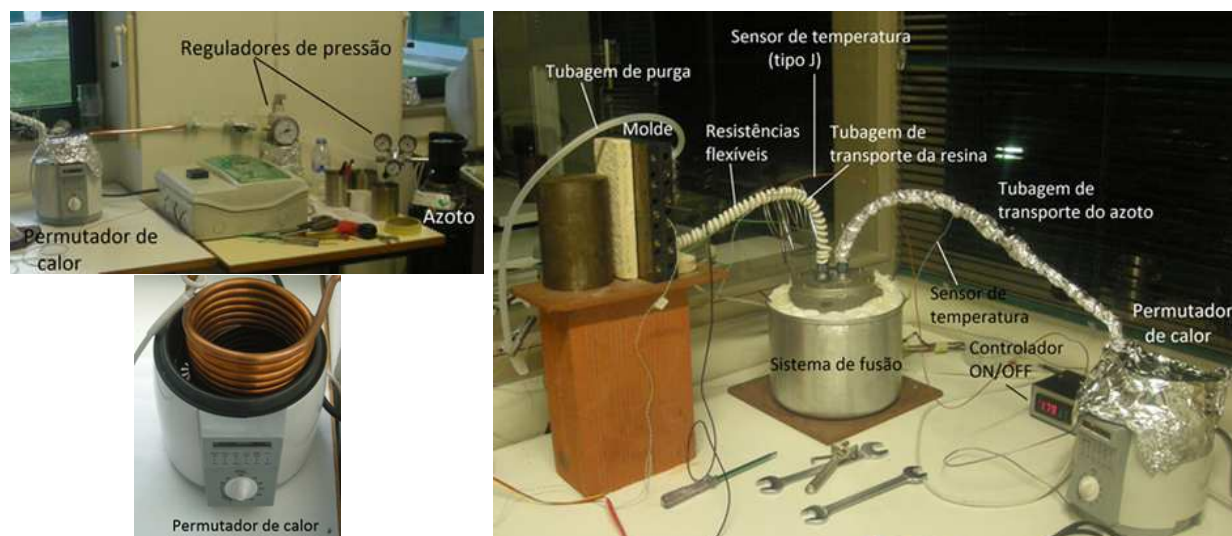


Figura 4.6: Sistema de injeção e ligação sistema de injeção-sistema de fusão-molde.

4.4.4. Equipamento elétrico

Para cada sistema de aquecimento foi desenvolvido um circuito elétrico, contemplando a proteção dos equipamentos e das pessoas. Estes encontram-se representados nos esquemas disponibilizados no anexo II. No circuito de aquecimento do molde e do reservatório de fusão a proteção das pessoas contra choques elétricos foi assegurada pela utilização de um dispositivo diferencial (*Merlin Gerin*, 16202). A proteção dos equipamentos contra sobrecargas e curto-circuitos (*Merlin Gerin*, 24399 e 24403) teve em conta as intensidades de corrente de serviço estipuladas pelas potências dos equipamentos envolvidos e as exigências de segurança impostas pelos seus fabricantes. O dimensionamento dos condutores (de potência e comando) e a seleção da proteção supramencionada obedeceram aos critérios impostos pelas regras técnicas de instalações elétricas de baixa tensão [154]. Relativamente ao circuito de aquecimento das tubagens, dada a sua simplicidade, foi efetuada unicamente a sua proteção com fusível de acordo com as especificações técnicas do controlador.

Tendo como objetivo satisfazer os parâmetros térmicos identificados para cada um dos sistemas de controlo de temperatura reportados neste trabalho (i.e. controlo de temperatura do molde, controlo de temperatura do reservatório de fusão e controlo de temperatura das tubagens de transporte da resina e do azoto) esta secção encontra-se ainda dividida em três subcapítulos identificados com o nome do processo a controlar. Em cada subcapítulo é explicada a constituição e função de cada um dos circuitos desenvolvidos, sendo ainda referenciadas as características técnicas dos seus elementos.

Circuito do Molde

O sistema concebido para efetuar o aquecimento do molde é constituído por um conjunto de nove resistências de aquecimento de cartucho (Neutral, RS 376-2010). Cada resistência possui uma potência de 300W, um diâmetro de 10 mm e um comprimento de 150 mm. Estas foram ligadas em paralelo, seguindo as recomendações constantes nas especificações técnicas das mesmas [155]. Para estabelecer o nível de potência elétrica a fornecer às resistências recorreu-se a um controlador de potência (Crydom, MCPC4850C). Em termos gerais este limita, numa percentagem da tensão da rede, a tensão fornecida às resistências de cartucho e consequentemente a sua potência elétrica. O circuito de potência é constituído pelo controlador, pelas resistências e respetivo ponto de alimentação monofásica (230 V, 50 Hz) e pela proteção. Este irá passar a ser referenciado como sistema de aquecimento do molde. Para comandar o controlador Crydom foi implementado um circuito de comando, de acordo com a curva característica entrada/saída do componente [156]. O circuito de comando é constituído por uma fonte de alimentação dedicada (TDK-Lambda, DPP30-24) e um controlador PID (Omega, CNI3253). O controlador CNI3253 recebe informação da temperatura do molde e envia, ao Crydom um valor de comando em tensão compreendido entre 0 e 10 V. Por outras palavras, o controlador CNI3253 efetua o controlo do sistema de aquecimento do molde. Foi utilizada uma sonda Pt100 (Neutral, RS 362-9935) de 3 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento, para medir a temperatura do molde sendo esta colocada num dos seus orifícios especialmente concebidos para esse efeito. A Figura 4.7 ilustra de forma esquemática o circuito elétrico de comando e potência descrito.

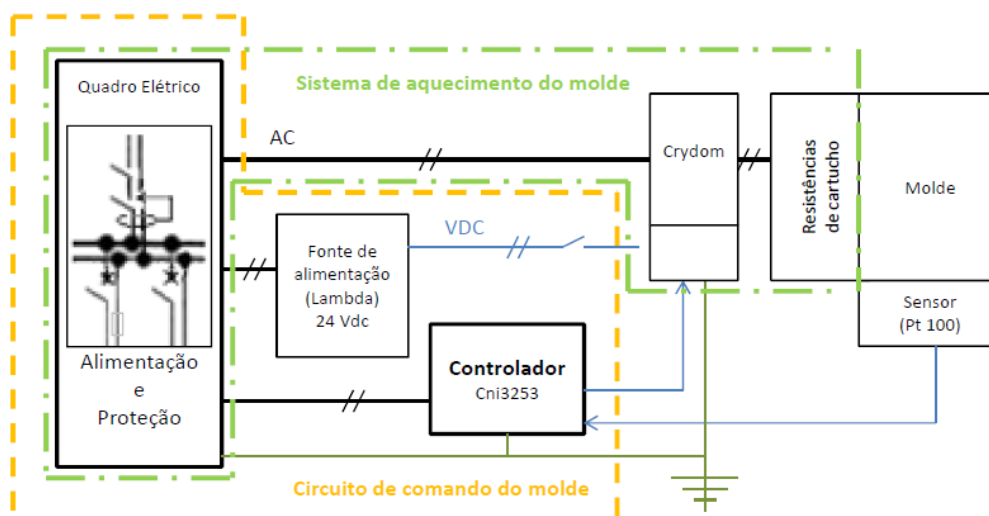


Figura 4.7: Representação esquemática do circuito de comando e potência do molde.

Circuitos do Sistema de Fusão

Conforme referenciado anteriormente, o sistema de fusão foi concebido para efetuar o aquecimento e a agitação da resina no interior do reservatório de fusão. A Figura 4.8 ilustra de forma esquemática o circuito elétrico de comando e potência deste sistema. Este é constituído por dois circuitos independentes, o circuito do agitador mecânico (representado a tracejado, azul) e o circuito de aquecimento do reservatório de fusão. Ambos os circuitos são alimentados e protegidos pelo mesmo quadro elétrico. O circuito de aquecimento do reservatório de fusão é ainda constituído por uma unidade de comando (representado a tracejado, laranja) e outra de potência (representado a traço ponto, verde).

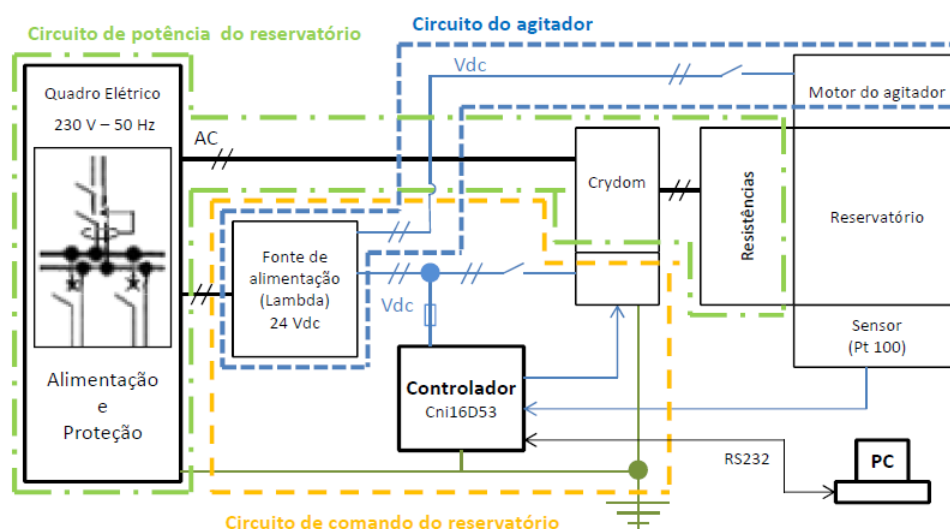


Figura 4.8: Representação esquemática do circuito de comando e potência do sistema de fusão.

O circuito de potência do reservatório de fusão é constituído por duas resistências elétricas (2x1000 W) e por um controlador de potência igual ao do circuito do molde (Crydom, MCPC4850C), cujo funcionamento se encontra descrito no subcapítulo anterior. Para comandar o circuito de potência, o designado circuito de comando compreende a fonte de alimentação Lambda DPP100-24 (partilhada com o agitador mecânico) e um controlador PID dedicado (Omega, CNI16D53). Este último recebe a informação acerca da temperatura da resina e envia ao MCPC4850C um valor de comando (em tensão) compreendido entre 0 e 10 V. A medição da temperatura é realizada com uma sonda Pt100, igual à utilizada no sistema de controlo do molde. A fonte de alimentação possui uma corrente nominal de saída capaz de alimentar simultaneamente o motor do agitador e o controlador de temperatura do reservatório. O controlador CNI16D53 permite ainda o estabelecimento de uma ligação com o

computador, para monitorização de dados de entrada e de saída do controlador e para efetuar a configuração dos seus parâmetros de controlo.

Circuito de Transporte da resina e do azoto pressurizado

O circuito elétrico de aquecimento da tubagem de transporte da resina e do azoto pressurizado é constituído por duas resistências flexíveis, com revestimento de silicone com 2 metros de comprimento e 100 W de potência (CSC, FLEXDRAIR), ligadas em paralelo a um controlador ON/OFF (RS, 461-206), alimentado e protegido de acordo com as recomendações técnicas [157]. Um interruptor bipolar permite interromper o fornecimento de energia elétrica ao sistema. Como o controlador utilizado possui apenas uma entrada e a temperatura lida na superfície da tubagem de transporte da resina já reflete o efeito do aquecimento da tubagem de azoto pressurizado, optou-se por colocar o sensor de temperatura, ligado à entrada do controlador, na superfície da tubagem de transporte da resina. Contudo, foi efetuada a monitorização da temperatura na superfície da tubagem de passagem do azoto pressurizado, que apresentou um comportamento similar à superfície da tubagem de transporte da resina. A leitura da temperatura é realizada com um termopar, de 2 mm de diâmetro, do tipo J (Neutral, RS 362-9935). O circuito elétrico descrito encontra-se representado de forma esquemática na Figura 4.9.

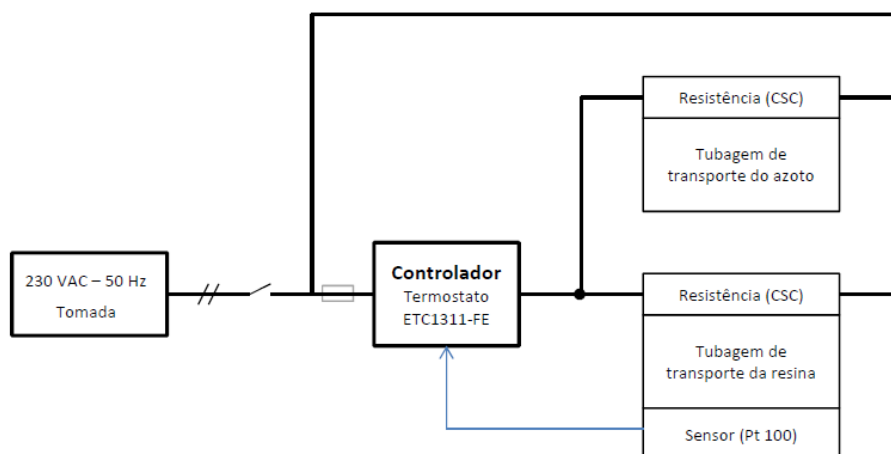


Figura 4.9: Representação esquemática do circuito de comando e potência do sistema de aquecimento da tubagem.

4.5. Controlo dos sistemas térmicos implementados

A seleção dos controladores foi efetuada de acordo com os requisitos estabelecidos para cada um dos sistemas térmicos anteriormente referenciados e descritos no subcapítulo

4.3. A necessidade de estabilizar a temperatura do molde no menor intervalo de tempo possível e de manter esse valor constante durante o processo de polimerização/cristalização fundamentou a escolha do controlador CNI3253. Dada a complexidade construtiva do reservatório de fusão e a exigência em termos de taxa de aquecimento da resina, optou-se por escolher um controlador semelhante ao do molde mas com mais potencialidades. Destas destacam-se, a possibilidade de programação de uma rampa de aquecimento e a possibilidade de comunicação entre o controlador e o PC, o que permitiu a programação do controlador por esta via bem como a monitorização e recolha de dados. O controlador ON/OFF foi utilizado pelo facto de não existirem restrições em termos de taxa de aquecimento das tubagens de transporte da resina e do azoto. O processo de aquecimento das tubagens decorre enquanto a resina funde no reservatório, processo ao qual está associado um tempo suficiente para estabilizar a temperatura das tubagens no valor pretendido.

O controlo dos sistemas térmicos do molde e do reservatório de fusão compreenderam uma fase inicial de estudo individualizado dos mesmos. Numa fase posterior, após efetuada a seleção e sintonização individual dos parâmetros de controlo, os sistemas foram ligados e colocados em funcionamento simultâneo. O controlo ON/OFF do sistema de aquecimento das tubagens só foi estudado no decorrer do processo produtivo, uma vez que apenas requer a definição do valor de temperatura pretendido e dos limites máximo e mínimo de temperatura para os quais se desliga e liga, respetivamente, o controlador. Deste modo, a otimização conjunta foi efetuada no decorrer do funcionamento do processo produtivo (subcapítulo 4.6).

O estudo individualizado dos sistemas consistiu na avaliação do seu comportamento na presença dos controladores dedicados, mas colocando-os em diferentes modos de funcionamento: em malha aberta e em malha fechada. Em malha aberta a saída do sistema (temperatura medida) não afeta o valor de saída do controlador (tensão a aplicar ao Crydom, neste caso compreendida entre 0 e 10 V). O controlador é configurado para funcionar em modo manual, sendo o utilizador que estabelece o valor de tensão. Este estudo permitiu conhecer o comportamento dos sistemas térmicos quando submetidos a diferentes valores de tensão de entrada. Ou seja, conhecer, para um determinado valor de tensão, a evolução temporal da temperatura, o valor máximo atingido e o intervalo de tempo correspondente. Com esta informação foi possível estabelecer uma estimativa inicial da gama de valores de tensão que, conjuntamente com a definição da temperatura de referência e outros parâmetros, permitiu a programação do controlador para funcionar em modo autónomo, ou

seja, em malha fechada. Neste modo, o sinal de saída do sistema (temperatura medida pelo sensor) é comparado com o sinal de referência (temperatura desejada) e o erro resultante (diferença entre os dois sinais) é utilizado para condicionar as ações do controlo, com o objetivo de reduzir esse mesmo erro.

Os estudos realizados em malha fechada, particularizados nos subcapítulos 4.5.1 e 4.5.2, levaram à especificação de uma lei de controlo para cada controlador. Esta lei foi estabelecida internamente pelo controlador, após este ter sido submetido a uma operação de autossintonização (*auto tuning*)¹⁶. Em autossintonização o controlador utiliza os valores de entrada e de saída que, respetivamente, introduz e recolhe em cada instante do sistema, para determinar os valores das constantes P- Proporcional, I- Integral e D-Derivativa de controlo. Neste processo o controlador encarrega-se de atribuir e testar diferentes valores aos seus parâmetros, enquanto os objetivos preestabelecidos de controlo não forem satisfeitos (período de autossintonização). Logo que o sejam, o processo é terminado e o valor determinado para as constantes é disponibilizado ao utilizador.

De seguida são apresentados os estudos efetuados para cada um dos sistemas de aquecimento.

4.5.1. Molde

Estudo em malha aberta

De acordo com a teoria de controlo de sistemas [158], o conjunto constituído pelo controlador em modo de funcionamento manual (saída do controlador constante e definida pelo utilizador), o sistema de aquecimento (Crydom e resistências de cartucho), o molde e o sensor de medição de temperatura pode ser designado por sistema de controlo em malha aberta. Na Figura 4.10 mostra-se a representação esquemática desse circuito.

¹⁶ Esta potencialidade é característica em ambos os controladores e constitui um fator condicionante à sua escolha.

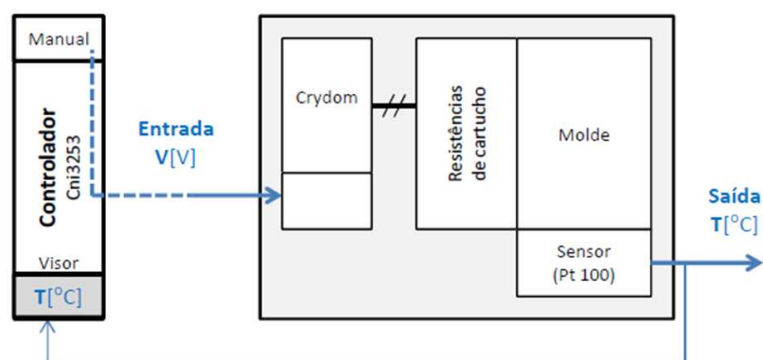


Figura 4.10: Circuito de controlo do molde em malha aberta.

A saída do controlador, atribuída pelo operador, corresponde a um valor em tensão compreendido entre 0 e 10 V. Como resultado, o *Crydom* fornece às resistências uma tensão proporcional compreendida entre 0 e 230 V, de acordo com a sua curva característica. Esta curva é apresentada na Figura 4.11, e permite ao utilizador variar a temperatura do molde entre o valor da temperatura ambiente e um valor máximo. Sempre que a tensão de entrada conduziu a um valor máximo superior ao pretendido para o processamento RTM, o ensaio foi imediatamente interrompido pelo utilizador.

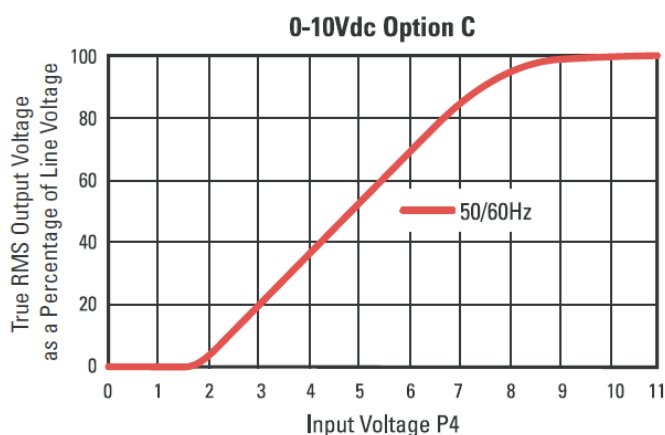


Figura 4.11: Curva característica de entrada versus saída do controlador Crydom [156].

As curvas de evolução da temperatura do molde ao longo do tempo, obtidas para valores de tensão de entrada de 3,2 V, 3,4 V e 4,0 V, são apresentadas na Figura 4.12. A sua análise permitiu identificar um comportamento linear na fase inicial de aquecimento, seguido de um comportamento exponencial decrescente, que converge para um valor máximo de temperatura. À medida que o valor de tensão aumenta, o declive da zona linear aumenta e, consequentemente, aumenta a taxa de aquecimento do molde.

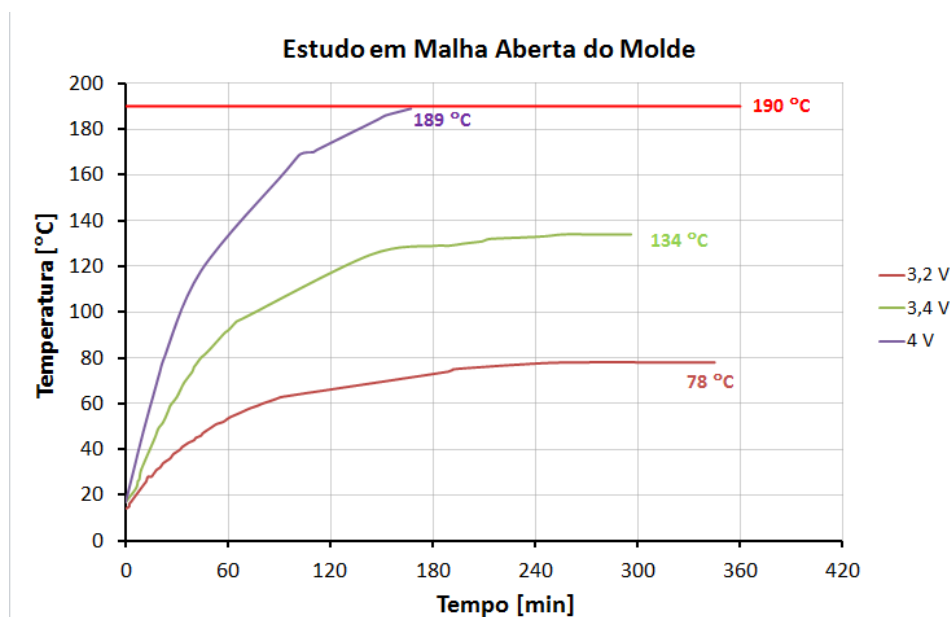


Figura 4.12: Evolução da temperatura do molde em função do tempo obtida no estudo em malha aberta.

Para valores de tensão inferiores a 4 V, a temperatura máxima atingida pelo molde foi sempre inferior à pretendida para o processamento RTM (190 °C). No entanto, a análise destes resultados permitiu constatar a estabilização da temperatura com o tempo (78 °C e 134 °C, respetivamente, para a tensão de 3,2 V e 3,4 V). Com uma tensão de alimentação de 4 V concluiu-se que o molde acabaria por conseguir atingir os 190 °C pretendidos, contudo à custa de um tempo de aquecimento inaceitável (à volta de 3 h). Note-se que o estudo foi direcionado de forma a encontrar a solução que permitisse atingir e estabilizar a temperatura de 190 °C no menor intervalo de tempo possível. Desta forma, pudemos concluir que ao definir a gama de tensão de trabalho para a fase seguinte (estudo em malha fechada) o seu valor máximo teria que ser sempre superior a 4 V.

Estratégia de controlo

A estratégia de controlo para o molde, de acordo com o especificado de uma forma genérica no item 4.5, conduziu à realização de um conjunto de ensaios em malha fechada. Na Figura 4.13 apresenta-se o esquema do circuito de controlo correspondente a este sistema. O controlador foi programado para funcionar em autossintonização dos seus parâmetros. A programação incluiu a definição, por parte do programador, da temperatura de referência pretendida, 190 °C, bem como a gama de valores de tensão a utilizar pelo controlador. Esta compreendeu a alteração do valor superior de tensão, tendo por objetivo reduzir o tempo que o sistema levava a atingir e estabilizar na temperatura pré-estabelecida.

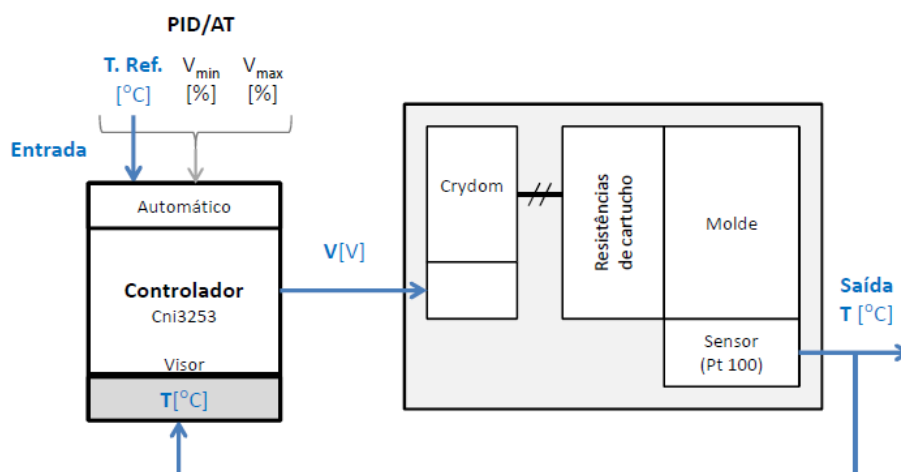


Figura 4.13: Circuito de controlo do molde em malha fechada.

Resultados e análise

Os parâmetros de controlo (PID) fornecidos como consequência da autossintonização confirmaram a necessidade de se adicionar ao sistema um controlo proporcional integral. O termo proporcional reflete o aumento da taxa de aquecimento enquanto persistir o erro entre a temperatura lida e a estipulada como referência. O termo integral anula o erro de temperatura. Após avaliados os parâmetros de controlo ajustados pelo próprio controlador, este foi reprogramado para estes parâmetros e colocado novamente em funcionamento. Este procedimento foi efetuado repetidamente até ser confirmado que os parâmetros de controlo escolhidos satisfaziam as necessidades impostas pelos requisitos do processamento por RTM para os materiais em estudo.

Na Figura 4.14 são apresentadas as curvas de evolução da temperatura com o tempo, para os testes realizados com duas das autossintonizações efetuadas pelo controlador. Os parâmetros de controlo (PID) ajustados para as gamas de tensão compreendidas entre 0 e 6 V (E60%) e 0 e 7 V (E70%) foram de $P=40$, $I=1342$, $D=0$ e $P=40$, $I=1270$ e $D=0$, respetivamente. Estes testes permitiram verificar que o molde demorava cerca de 42 e 30 min a estabilizar nos 190 °C para as entradas de 6 V e 7 V, respetivamente. Inicialmente a temperatura variou de forma linear, com uma taxa de variação menor no caso em que a tensão estava limitada a 6V, como seria de prever. Nesta fase o erro de temperatura é significativo, sendo predominante o efeito do termo proporcional do controlador. À medida que o erro diminui é sentida a influência do termo integral. A curva que possui um termo integral maior é aquela que demora mais tempo a atingir um regime estacionário. Na primeira situação o molde demorou cerca de 20 min a atingir os 180 °C e os restantes 22 min a atingir os 190 °C, período após o

qual estabilizou nesta temperatura. Relativamente à segunda situação, a evolução foi, em tudo similar, demorando cerca de 14 min a atingir os 180 °C e 16 min a estabilizar nos 190 °C. Face ao exposto, considerou-se que os resultados da segunda sintonização eram uma solução inicial satisfatória para a produção dos compósitos propostos.

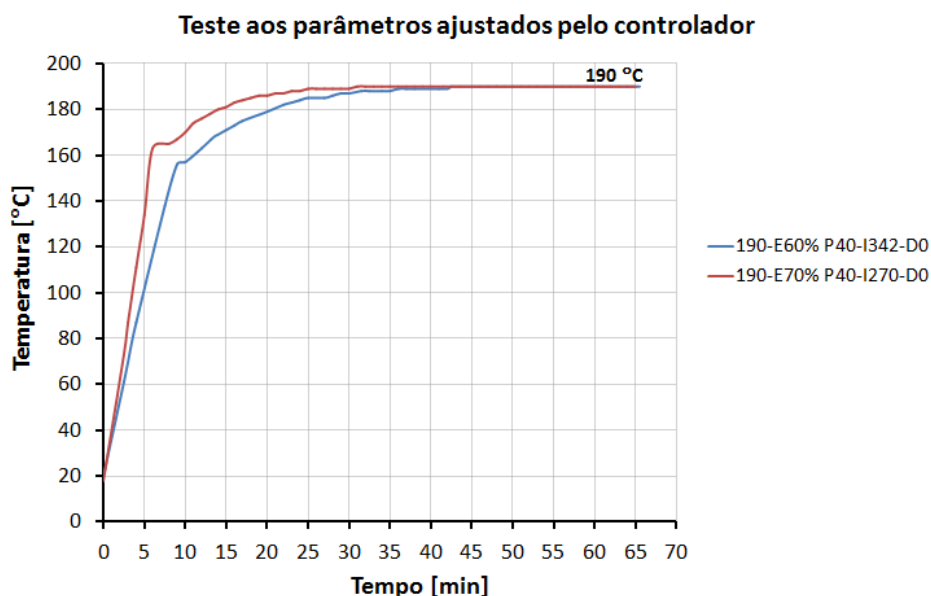


Figura 4.14: Teste aos parâmetros ajustados pelo controlador do molde.

4.5.2. Sistema de fusão

Estudo em malha aberta

O estudo em malha aberta do sistema correspondente ao reservatório de fusão, que se ilustra na Figura 4.15, compreendeu um vasto conjunto de experiências com o objetivo principal de determinar o seu comportamento geral. Estas experiências envolveram o aquecimento com uma tensão de entrada em forma de degrau (de amplitude constante), numa gama de 4 a 10 V. Tendo em consideração o objetivo principal deste estudo e o número elevado de ensaios a realizar, optou-se por não utilizar a resina CBT[®]160¹⁷, uma vez que a sua quantidade era limitada. Em alternativa, foi utilizado um polietileno de baixa densidade (PEBD) que exibiu um comportamento similar no processo de aquecimento, como se mostra na Figura 4.16. Assim, a afinação dos parâmetros de controlo especificamente para a resina

¹⁷ A resina CBT[®]160 é comercializada apenas pela empresa *Cyclics Corporation*, sediada nos Estados Unidos da América, a um preço elevado (14,60 €/kg) e com prazos de entrega demorados.

CBT[®]160 foi apenas efetuada aquando da colocação do sistema produtivo em funcionamento e respetiva otimização (subcapítulo 4.6).

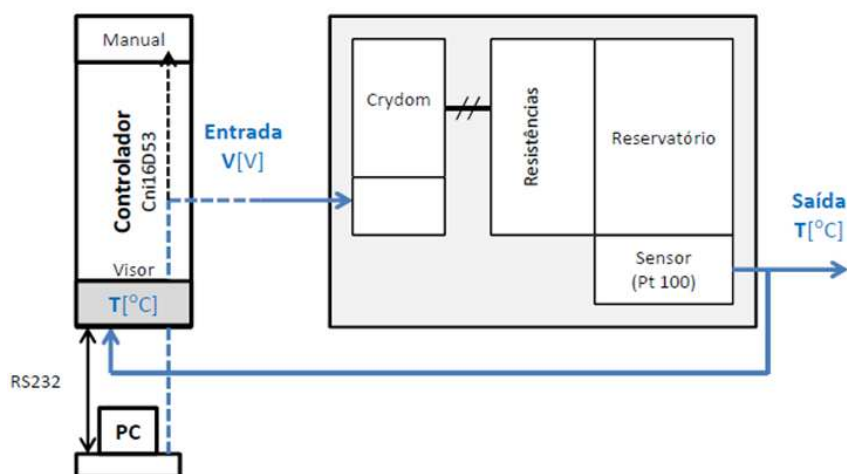


Figura 4.15: Circuito de controlo em malha aberta do reservatório de fusão.

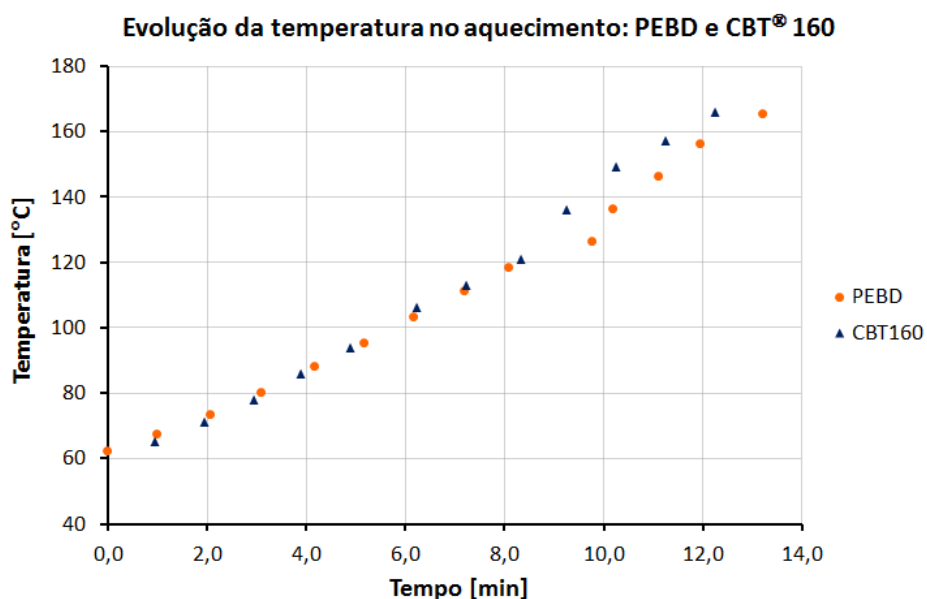


Figura 4.16: Comportamento térmico no aquecimento do PEBD e da resina CBT[®]160.

Na Figura 4.17 são apresentadas as curvas de evolução da temperatura da resina em função do tempo, obtidas em sete dos ensaios realizados. Nestes ensaios foi utilizado como meio de transferência de calor o óleo Termal H e a sonda Pt100 foi imersa na resina. Os ensaios foram interrompidos assim que foi registada uma temperatura da resina de 200 °C, ligeiramente superior ao limite máximo estabelecido para a temperatura de processamento.

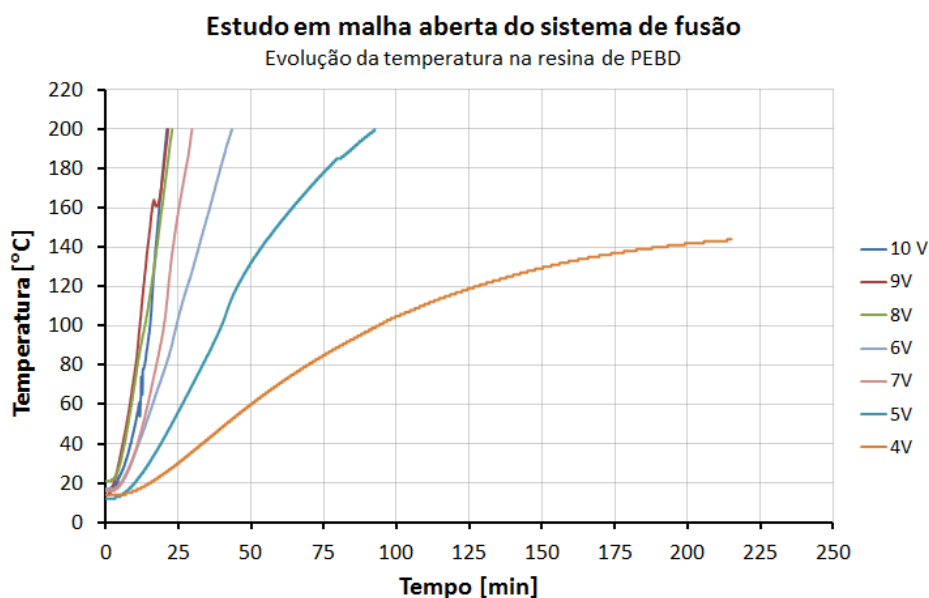


Figura 4.17: Evolução da temperatura na resina de PEBD em função do tempo, no estudo efetuado em malha aberta.

Como resultado do estudo em malha aberta, e de acordo com os valores observados no gráfico da Figura 4.17, o valor de temperatura de 190 °C é atingido em todas as curvas correspondentes a um valor de tensão de entrada superior a 4 V. Constatou-se ainda a necessidade de aplicar ao sistema um valor de tensão igual ou superior a 7 V para que se verificasse, na gama de temperaturas compreendida entre os 120 e os 190 °C, a taxa mínima de aquecimento de 10 °C/min (conforme estabelecido em 4.3). Por último, verificou-se que o sistema ao ser desligado não provocava o decréscimo imediato da temperatura na resina, continuando esta a aquecer. Este facto, pode ser justificado pela inércia térmica associada aos aspetos construtivos do reservatório de fusão. As suas resistências, para além de estarem embebidas num banho de alumínio, não aquecem diretamente a resina mas sim o banho de óleo que a envolve. Como consequência, na fase inicial de aquecimento a temperatura da resina apresenta um grande atraso, e uma vez desligadas as resistências continua a observar-se um aumento de temperatura tanto mais significativo quanto maior a tensão aplicada. Como resultado desta análise foi possível concluir que seria muito difícil o controlo simultâneo dos dois parâmetros preestabelecidos: (i) o aquecimento da resina a uma taxa mínima de 10 °C/min; e (ii) a manutenção da temperatura de 190 °C durante a fase de injeção. Neste contexto, foi necessário posteriormente ponderar esta situação, tendo sido estabelecido um compromisso entre a taxa de aquecimento da resina e o sobreaquecimento do sistema, conducente à degradação do óleo, dos sistemas de vedação e do motor elétrico que incorpora o agitador mecânico.

Estratégia de controlo

O estudo em malha fechada do sistema de fusão, representado de forma esquemática na Figura 4.18, compreendeu um vasto conjunto de ensaios, nos quais foram testadas diferentes funcionalidades do controlador e localizações dos pontos de medição da temperatura.

Apesar de inicialmente fazer parte da estratégia de controlo a utilização da funcionalidade do controlador de permitir a programação de uma rampa de aquecimento, esta não pôde ser implementada. Isto porque o tempo mínimo de rampa, de acordo com as especificações técnicas do controlador, teria de ser pelo menos duas vezes superior ao tempo necessário para atingir os 190 °C (temperatura de referência), quando o sistema fosse alimentado à tensão máxima de 100% (10V). Para cumprir este requisito a taxa de aquecimento teria de ser muito inferior ao valor preestabelecido de 10 °C/min.

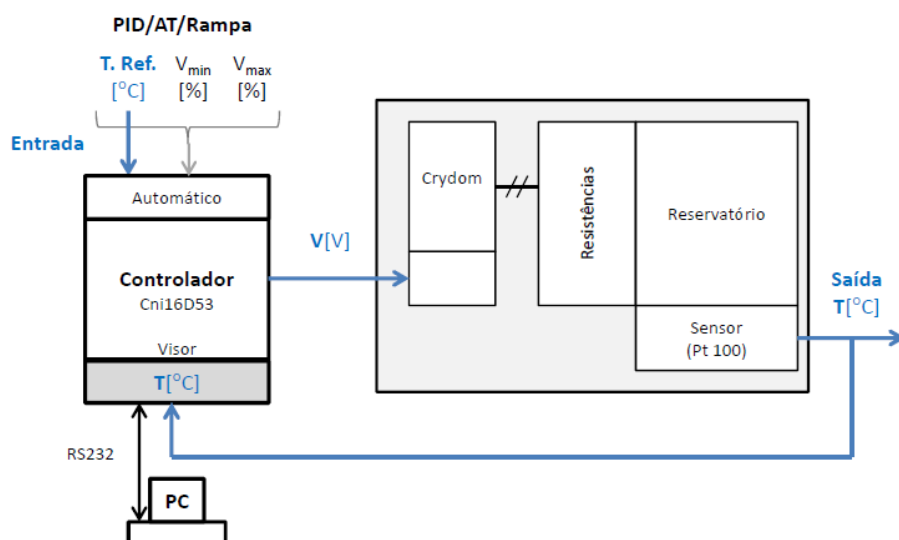


Figura 4.18: Circuito de controlo do sistema de fusão em malha fechada.

Foram efetuadas várias tentativas de autossintonização com a sonda imersa na resina. Em todas elas o processo teve de ser interrompido uma vez que não se observou a convergência da temperatura para o valor preestabelecido de 190 °C (foram realizados ensaios de duração superior a 5 horas). Esta constatação conduziu à alteração da metodologia até então estabelecida, tendo sido então testado o controlo junto à fonte de calor. A sonda de temperatura Pt100 foi colocada num orifício localizado nas paredes do reservatório, para controlo da temperatura nas proximidades da resistência lateral de aquecimento. Paralelamente, o registo da evolução da temperatura da resina continuou a ser realizado por intermédio de uma sonda imersa na mesma. Nesta situação, a convergência do processo de

autossintonização foi atingida num tempo satisfatório, com uma taxa de aquecimento da resina próxima do valor mínimo requerido. Foram realizados diferentes ensaios para valores crescentes de temperatura de referência e diferentes valores de tensão máxima de saída, que terminaram quando se obteve uma taxa de aquecimento da resina próxima da pretendida.

Resultados e análise

O processo de autossintonização realizado com a sonda Pt100 colocada junto à resistência lateral de aquecimento, temperatura de referência de 300 °C e tensão máxima de 70% do seu valor limite máximo (10 V), conduziu aos valores de 21.5, 126 e 0, para as constantes de controlo proporcional, integral e derivativa, respetivamente. Estes parâmetros foram posteriormente testados e conduziram às curvas de evolução de temperatura em função do tempo apresentadas na Figura 4.19, para a resistência lateral de aquecimento e para a resina. Como se pode verificar a taxa de aquecimento aproximou-se dos 10 °C/min no intervalo de temperatura previamente especificado (120°C a 190 °C). Este resultado sugere que na fase de funcionamento e otimização do processo produtivo, será necessário proceder a um ligeiro aumento da temperatura de referência e da tensão fornecida, simultaneamente ou não, a fim de conseguir aumentar ligeiramente este valor.

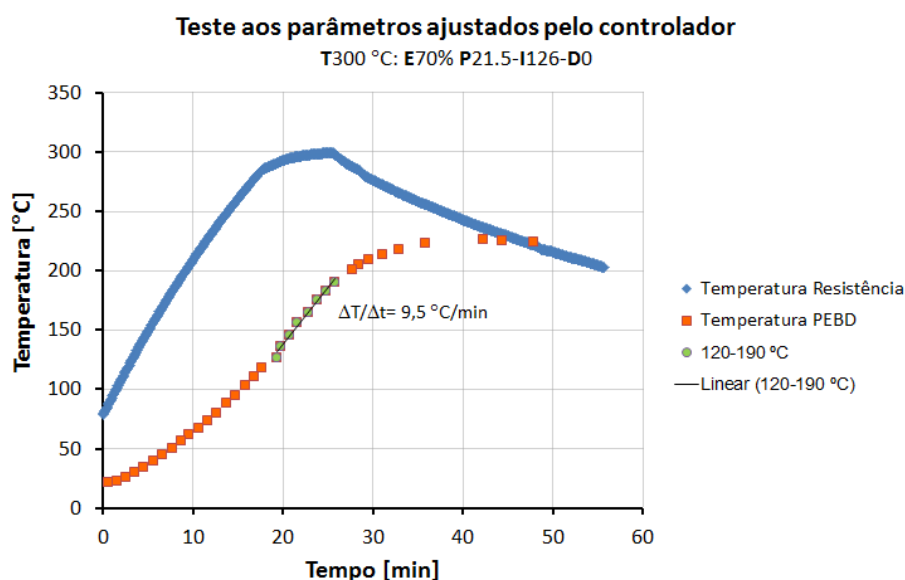


Figura 4.19: Teste aos parâmetros de controlo ajustados pelo controlador do sistema de fusão.

4.5.3. Tubagens de transporte da resina e do azoto pressurizado

Estratégia de controlo, implementação e análise

A Figura 4.20 apresenta o esquema do sistema de controlo de aquecimento das tubagens. Dada a sua simplicidade, o controlador ON/OFF foi ligado ao sistema de aquecimento das tubagens e programado para desligar quando a temperatura na superfície exterior da tubagem de transporte da resina atingisse a temperatura de 180 °C. Foi atribuído o mesmo valor ao limite inferior e superior de temperatura de controlo estabelecendo um nível de histerese nulo. Como resultado, verificou-se que a temperatura apresentava uma oscilação na ordem dos ± 3 °C.

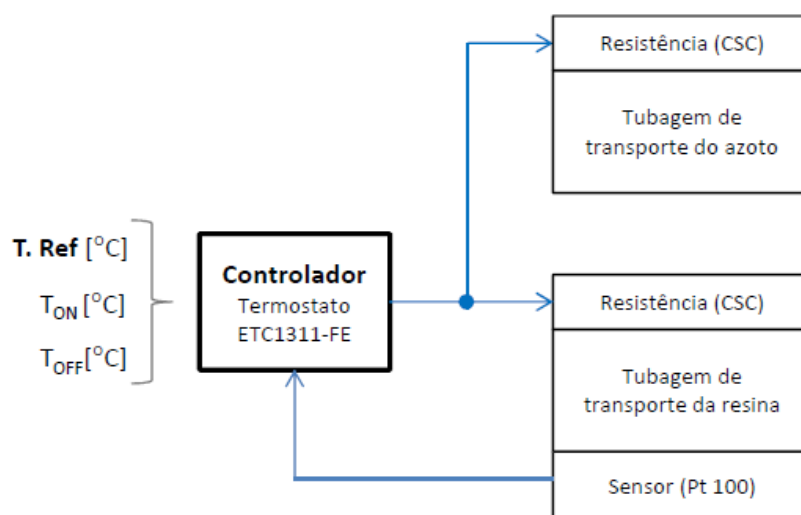


Figura 4.20: Circuito de controlo do sistema de aquecimento das tubagens em malha fechada.

4.6. Funcionamento e otimização do processo produtivo

Para testar o funcionamento do processo produtivo, estabeleceu-se a ligação entre o molde, o reservatório de fusão e o sistema de injeção. Previamente à produção de placas de pCBT puro e reforçado com fibras de linho, por RTM sob condições controladas, o sistema foi testado com experiências simples, que tinham como principais objetivos:

- 1º) Confirmar a funcionalidade do revestimento aplicado no molde;
- 2º) Avaliar a facilidade de impregnação das fibras de linho pela resina CBT[®] 160;
- 3º) Fazer um primeiro teste ao sistema de produção RTM e avaliar a facilidade de arrastamento do reforço durante a fase de injeção.

A funcionalidade do revestimento *Flucoat 108* foi confirmada através de um ensaio que contemplou a colocação direta de uma porção de resina, na forma de grânulos, no interior do molde. Depois de fechado, o molde foi aquecido até 190 °C e mantido a esta temperatura durante aproximadamente 30 min. A placa produzida separou-se facilmente do molde e o revestimento não apresentou qualquer sinal de deterioração, nem dificultou a operação de limpeza do molde. Este ensaio permitiu também confirmar que a resina possui um elevado coeficiente de contração. A placa produzida exibiu diversas fissuras, atribuídas ao processo de contração no molde e ao carácter frágil da resina, reportado por diversos investigadores [142, 16, 18, 144, 146, 39, 65, 29].

Para analisar a facilidade com que a resina CBT®160 impregna as fibras de linho, cortou-se uma amostra de tecido (com formato similar ao da cavidade do molde) e posicionou-se no molde. De seguida, espalhou-se uniformemente uma pequena quantidade de grânulos de resina por cima da fibra, fechou-se o molde, colocou-se o mesmo na vertical, procedeu-se ao seu aquecimento até à temperatura de 190 °C e manteve-se esta temperatura durante 30 min. A placa obtida é apresentada na Figura 4.21. A análise desta placa permitiu concluir que a resina impregnava sem grande dificuldade o tecido de linho. Por outro lado, permitiu confirmar o elevado coeficiente de contração da resina e a presença de pequenas fissuras distribuídas aleatoriamente.

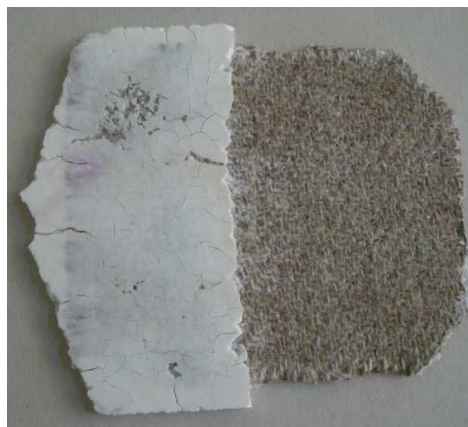


Figura 4.21: Placa obtida no teste à impregnação das fibras de linho pela resina CBT®160.

O terceiro ensaio foi realizado com o sistema de produção por RTM em funcionamento. Este ensaio consistiu em colocar no molde retângulos de tecido (com as dimensões úteis da placa que se pretende produzir). No reservatório de fusão foram inseridas 140 gramas de resina. Antes de iniciar qualquer aquecimento foi feita ainda uma purga com azoto para expulsar o ar, quer do reservatório de fusão, quer do molde. Também durante o estágio de aquecimento

do molde e da resina foram sendo realizadas purgas, com azoto aquecido, com o objetivo de retirar a humidade remanescente. Quando a resina atingiu a temperatura de 170 °C procedeu-se à imersão total da tubagem de injeção na mesma, seguida da etapa de injeção aos 182 °C com azoto aquecido e à pressão de 0,5 bar. Desta forma conseguiu-se fazer o enchimento total do molde, embora se tenha observado que a resina arrastava consigo um volume excessivo de bolhas. O molde foi mantido durante 30 min à temperatura de 190 °C. A placa obtida é apresentada na Figura 4.22, e permitiu confirmar o elevado coeficiente de contração da resina. A placa apresenta muitas porosidades, exhibe pequenas fissuras (principalmente nas zonas com excesso de resina) e manteve o seu carácter aparentemente quebradiço. A resina sob pressão conduziu ao arrastamento do tecido para a extremidade oposta à de injeção. Com o objetivo de minimizar o deslocamento do tecido de fibras de linho optou-se por utilizar formatos com a geometria correspondente ao contorno interior do molde, como se mostra na Figura 4.23.

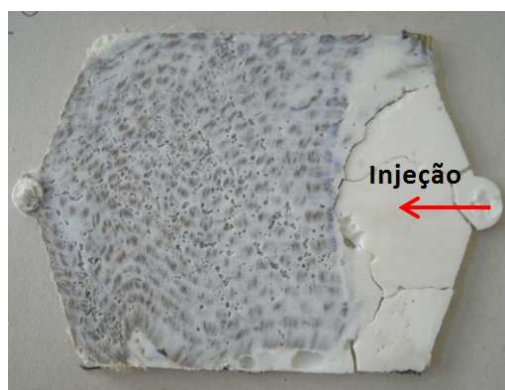


Figura 4.22: Placa obtida no teste ao sistema de produção por RTM e ao arrastamento do reforço.

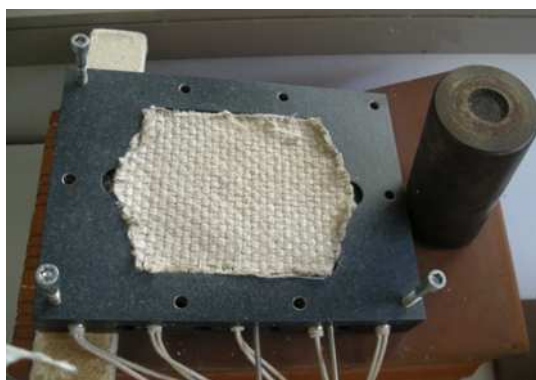


Figura 4.23: Formato dos tecidos de linho e seu posicionamento no molde.

A fase de otimização do sistema de produção por RTM, alvo de descrição nos subcapítulos seguintes, envolveu um contínuo ajuste e melhoramento do processo,

nomeadamente nos seguintes aspetos: secagem prévia das matérias-primas, alteração do número de resistências incorporadas no sistema de fusão, utilização de diferentes meios de aquecimento da resina, implementação de um sistema de vedação entre a resina e o óleo de aquecimento, otimização e aferição do sistema de regulação de pressão e reajuste dos parâmetros de controlo previamente sintonizados.

4.6.1. Utilização de diferentes meios de aquecimento da resina

As primeiras injeções foram realizadas, conforme programado, utilizando o óleo *Thermal H* como meio de transferência de calor entre as paredes do reservatório e a resina. Este permite um aquecimento relativamente rápido e uniforme da resina. Contudo, constatou-se que à temperatura de processamento libertava compostos voláteis passíveis de contaminar a resina. Assim, numa primeira fase, analisou-se a viabilidade da substituição do óleo por granalha de alumínio, usualmente utilizada na indústria da fundição como meio de transferência de calor (ver Figura 4.24). Após a realização de um conjunto alargado de ensaios, onde se variaram os parâmetros de controlo, a granalha de alumínio foi abandonada. Este abandono justificou-se: (i) pela maior inércia térmica verificada no aquecimento inicial da resina (a qual conduziu a uma duração superior do ciclo de produção); (ii) por um gradiente de temperatura mais elevado no seio da resina; (iii) pela ocorrência de fenómenos de aumento e decréscimo instantâneos e significativos de temperatura (difícilmente explicáveis); e (iv) por proporcionar uma taxa de aquecimento inferior à pré-definida para o processo. Desta forma, a solução inicial de aquecimento por intermédio de óleo *THERMAL H* foi retomada. Para ultrapassar o problema da libertação de compostos, foi desenvolvido um sistema de vedação que isolou a resina do ambiente de aquecimento, o que permitiu mantê-la sob atmosfera inerte de azoto durante o seu aquecimento até à injeção. Este sistema de vedação será descrito no item 4.6.5.

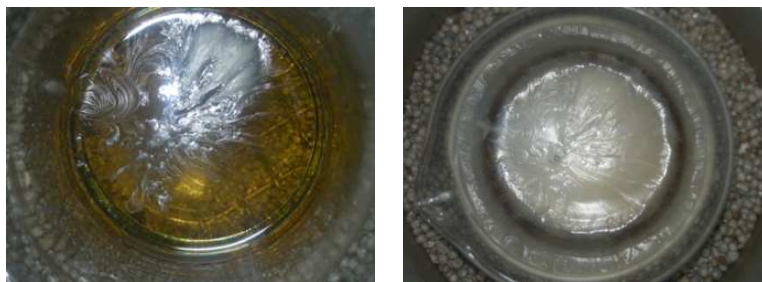


Figura 4.24: Aquecimento da resina CBT®160 com granalha de alumínio: resina em processo de solidificação (esquerda) e resina solidificada (direita).

4.6.2. Otimização e calibração do sistema de regulação de pressão

Apesar da pressão de injeção selecionada ser muito baixa, as primeiras injeções efetuadas para produzir placas de pCBT puro permitiram concluir que esta era excessiva, provocando um arrastamento exagerado de bolhas, durante a passagem da resina do reservatório de fusão para o molde e um enchimento demasiadamente rápido e de difícil controlo. No entanto, importa realçar que estes problemas resultaram da resolução insuficiente da válvula reguladora de pressão e do manómetro implementados e não da incorreta seleção da pressão de injeção. A título de exemplo evidencia-se o facto de que, em algumas das injeções, a posição do ponteiro do manómetro não se deslocava sequer da posição correspondente a uma pressão nula. Assim, procedeu-se à aquisição de um novo conjunto manorredutor, constituído por uma válvula reguladora de pressão (SMC, IR2000-F02) e por um manómetro de maior resolução (Wika, cl 2.5 0-1 bar), que permitiram uma precisão de regulação na ordem dos mbar. De forma a possuir um controlo dos valores de pressão aplicados, com maior precisão, procedeu-se à calibração do manómetro. Esta operação consistiu na comparação da leitura efetuada no manómetro Wika com a realizada num manómetro de mercúrio¹⁸ (manómetro Hg, na Figura 4.25), estando os dois equipamentos submetidos à mesma pressão exterior. A metodologia, procedimento e resultados experimentais obtidos durante esta calibração encontram-se descritos no anexo III. De forma sumária, os resultados da calibração são apresentados na Figura 4.25.

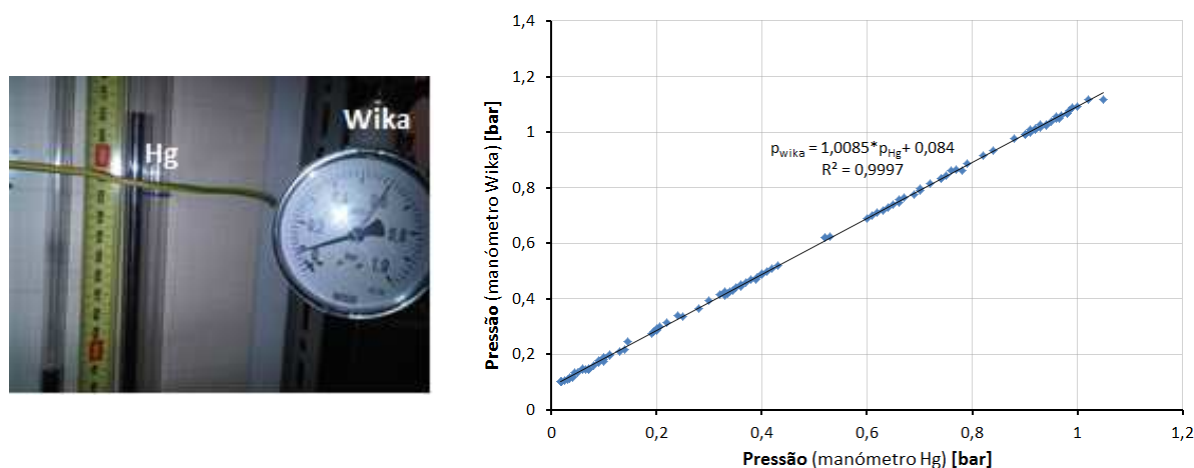


Figura 4.25: Manómetros de mercúrio (“Hg”) e de Bourdon (“Wika”) (esquerda); Representação gráfica dos resultados experimentais obtidos na calibração do sistema de regulação da pressão (direita).

¹⁸ Referência de calibração.

A correlação obtida, com um coeficiente de correlação de 0,9997 para um ajuste linear, o que dispensou a avaliação de outras alternativas, foi a seguinte:

$$P_{WKA} = 1,0085 P_{MAN U} + 0,084 \text{ (bar)}$$

Equação 1

4.6.3. Secagem prévia das matérias-primas

Resina CBT[®]160

De acordo com Steeg *et al.* (2009) [64] e Mihalich (2011) [159], e em consonância com as indicações do fornecedor, a atmosfera de aquecimento para a secagem da resina não tem de ser obrigatoriamente inerte. Assim, inicialmente, a secagem da resina CBT[®]160 foi realizada durante 2 h a 80 °C, conforme sugerido pelo fornecedor, numa estufa convencional. As injeções efetuadas com a resina seca nestas condições permitiram confirmar a sua baixa viscosidade, durante a fase de injeção (uma vez que a tubagem é translúcida). Estes resultados permitiram confirmar os obtidos anteriormente, através de experiências de fusão da resina recorrendo a um copo de vidro e a um disco de aquecimento.

Contudo, a pesquisa e a consulta de artigos na área permitiram identificar vários trabalhos onde era reportada a operação de secagem com uma duração significativamente mais elevada, na sua maioria iguais ou superiores a 12 horas, tanto para a resina CBT[®]160 como para outros sistemas monocomponente [160, 161, 64, 28, 67, 5, 16]. Neste contexto, optou-se então por aumentar o tempo de secagem da resina (entre 12 a 24 h) para promover a maior remoção de humidade possível. Todavia, constatou-se que a resina submetida a operações de secagem com durações desta ordem de grandeza exibia uma viscosidade extremamente elevada, conduzindo ao insucesso do processo de injeção. O aumento da viscosidade não foi de imediato relacionado com o tempo de secagem, uma vez que a alteração deste parâmetro foi sustentada na revisão bibliográfica. As tentativas de identificação da origem deste comportamento foram diversas. Só após se ter experimentado a injeção de resina sem secagem prévia se chegou à conclusão que o problema residia neste parâmetro. De facto, apesar de ser indicado que a atmosfera não tem de ser obrigatoriamente inerte conclui-se que, pelo menos, se deve proceder à desumidificação do ar nas estufas convencionais, para que possa ser assegurada a remoção de humidade da resina sem que seja desencadeado qualquer mecanismo de “degradação”. Note-se que os autores supracitados utilizaram, na sua grande maioria, fornos a vácuo. Contudo, uma vez que não foi possível recorrer a este tipo de equipamento, no âmbito deste trabalho optou-se

por reduzir novamente o tempo de secagem. Assim, os tempos de secagem utilizados nas placas produzidas para caracterização mecânica foram, na sua grande maioria, de duas horas, à exceção de duas placas em que se experimentou a secagem da resina durante quatro horas.

Fibras de linho

Conforme mencionado anteriormente (ver subcapítulo 3.4), as fibras de linho devem ser submetidas, previamente à produção dos compósitos, a uma operação de secagem em estufa de convecção forçada à temperatura de 80 °C durante 24 h. Esta necessidade resulta da natureza hidrófila das fibras de linho e da influência nefasta da humidade no processo de polimerização da resina CBT® 160 em pCBT e na qualidade da adesão na interface pCBT/fibras de linho. Neste contexto, foram efetuados ensaios de humidade às fibras de linho, com o objetivo de avaliar a evolução temporal da libertação de humidade das fibras. Para o efeito, foram colocadas amostras de fibra numa estufa de convecção forçada, à temperatura de 80 °C durante 48 h. Durante este período de tempo foi efetuada, periodicamente, a medição de massa das fibras e determinada a respetiva perda de humidade. As condições ambientais do laboratório onde se realizaram os ensaios foram de 20,6 °C e 65 %HR. A perda de humidade foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$H \text{ (wt\%)} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

em que, m_0 é a massa inicial da amostra e m_t é a massa medida após o tempo de secagem de t minutos.

Na Tabela 4.1 e na Figura 4.26 são apresentados os resultados obtidos. A análise da informação apresentada permite concluir que a libertação de humidade ocorre essencialmente nos primeiros 5-10 min e que, após um tempo de secagem de 1h, as fibras já libertaram praticamente toda a humidade. De salientar ainda que, após 48 h, a perda de humidade é de 8,01 %, valor que vai de encontro ao divulgado na bibliografia consultada (ver subcapítulo 2.3, Tabela 2.4).

Tabela 4.1: Resultados dos ensaios de humidade realizados às fibras de linho: perda de humidade para diferentes tempos de secagem.

Tempo [min]	0	5	10	20	30	40	50	60	120	1440	2880
H [wt%]	0,00	6,73	7,20	7,49	7,58	7,66	7,69	7,71	7,71	7,85	8,01

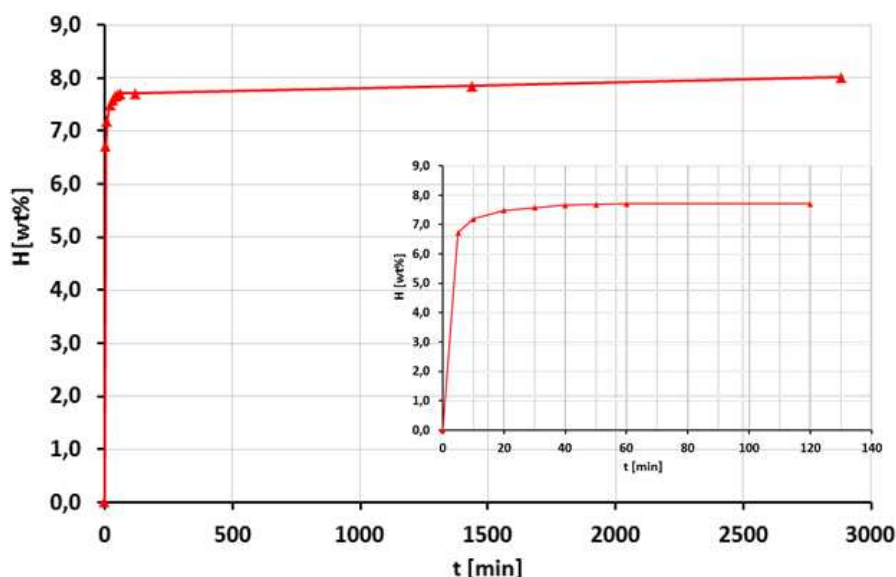


Figura 4.26: Resultados dos ensaios de humidade realizados às fibras de linho: perda de humidade para diferentes tempos de secagem.

Com o objetivo de estimar a quantidade de humidade que as fibras de linho absorvem durante a etapa de posicionamento no molde, algumas amostras secas durante 1 h foram, posteriormente, expostas às condições ambientais. Durante o período de exposição de 1 h, a medição de massa foi efetuada periodicamente. Os resultados deste ensaio são apresentados na Tabela 4.2 e na Figura 4.27. A sua análise permite concluir que as fibras absorvem a humidade muito rapidamente, sendo que após 10 min de exposição absorveram 2,67 % de humidade. Contudo, convém salientar que durante o processo produtivo por RTM, as fibras permanecem no molde durante o seu aquecimento desde a temperatura ambiente até à temperatura de 190 °C (processo com uma duração aproximada de 30 min). De acordo com os resultados obtidos, este tempo é considerado suficientemente elevado para que ocorra a libertação de humidade entretanto absorvida pelas fibras, desde o manuseamento até ao fecho do molde. De salientar ainda que, durante este período de permanência no molde, a remoção da humidade pode ainda ser auxiliada através da purga do sistema de produção com azoto aquecido.

Tabela 4.2: Resultados dos ensaios de humidade realizados às fibras de linho: absorção de humidade para diferentes tempos de exposição às condições ambientais (20,6 °C, 65 %HR).

Tempo [min]	Secagem a 80 °C						Exposição às condições ambientais				
	0	5	10	20	40	60	65	70	80	100	120
H (wt%)	0,00	6,73	7,20	7,49	7,66	7,71	5,98	5,04	3,81	2,28	1,48

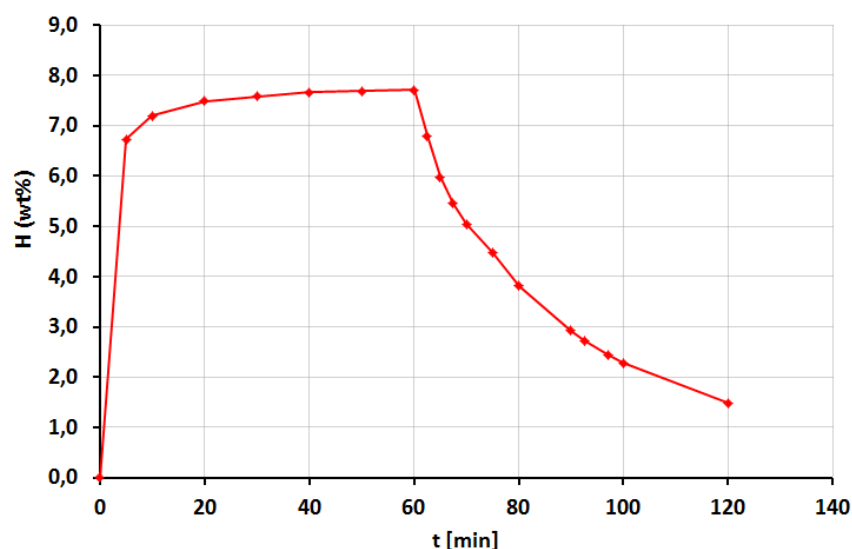


Figura 4.27: Resultados dos ensaios de humidade realizados às fibras de linho: absorção de humidade para diferentes tempos de exposição às condições ambientais (20,6 °C, 65 %HR).

4.6.4. Alteração do número de resistências incorporadas no sistema de fusão

No sistema desenvolvido no âmbito deste trabalho, a homogeneização da temperatura da resina é realizada por intermédio do agitador mecânico, e é efetuada quando a mesma se encontra parcialmente fundida. No entanto, na primeira versão do sistema, ao ser iniciada a agitação observava-se sempre um decréscimo acentuado na temperatura medida. Assim, com o objetivo de uniformizar a temperatura da resina e aumentar a taxa de aquecimento, foi incorporada mais uma resistência de aquecimento na superfície lateral do sistema de fusão (posicionada acima da já existente). Na Figura 4.28 mostram-se algumas das etapas necessárias para a inserção desta nova resistência lateral. Nesta fase foi ainda contemplada a possibilidade de medição da temperatura em três pontos distintos do reservatório, nomeadamente, na tampa, entre a resistência lateral superior e a superfície exterior do reservatório de fusão e, na zona que teve a função de gito de enchimento.

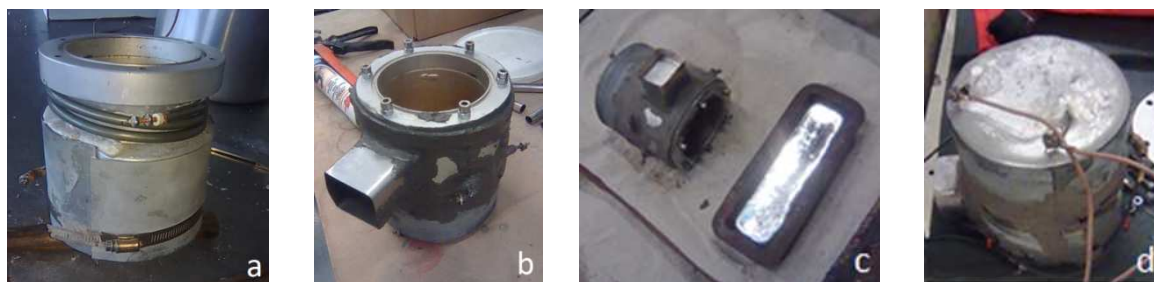


Figura 4.28: Fotografias de algumas etapas de inserção da nova resistência lateral no reservatório de fusão: a - posicionamento da resistência; b - cofragem e gito de enchimento; c - vazamento da liga de alumínio; d - reservatório evidenciando as cablagens e terminais das três resistências incorporadas no reservatório de fusão.

4.6.5. Desenvolvimento do sistema de vedação entre a resina e o óleo

O sistema de vedação desenvolvido inicialmente para promover a fusão da resina CBT[®] 160 em atmosfera protegida de azoto encontra-se ilustrado na Figura 4.29. Este consistiu basicamente: (i) na aplicação de um vedante em forma de anilha na superfície interior da tampa do reservatório, concêntrico com a mesma; (ii) na utilização de um copo em aço inoxidável; (iii) na construção de uma estrutura de suporte para posicionamento do copo no interior do reservatório; e (iv) numa mola, posicionada sobre um calço de forma cilíndrica, que permite o ajustamento e a pressurização do copo contra o vedante posicionado na tampa. A colagem do vedante à tampa foi efetuada por intermédio de um adesivo de silicone resistente a 285 °C e a ambientes húmidos (Soudal, *Gasket Seal: Red Silicone*). No entanto, constatou-se que ao colocar o copo no suporte a impulsão exercida pelo óleo ainda era significativa, o que dificultava a centragem com o vedante colocado na tampa. Assim, optou-se por produzir um anel perfurado (com um diâmetro interior igual ao do copo e um diâmetro exterior igual ao diâmetro interior do reservatório) para garantir o guiamento e centragem do copo (ver Figura 4.29). Contudo, após a realização de alguns ensaios constatou-se que o sistema de vedação desenvolvido não era eficaz.

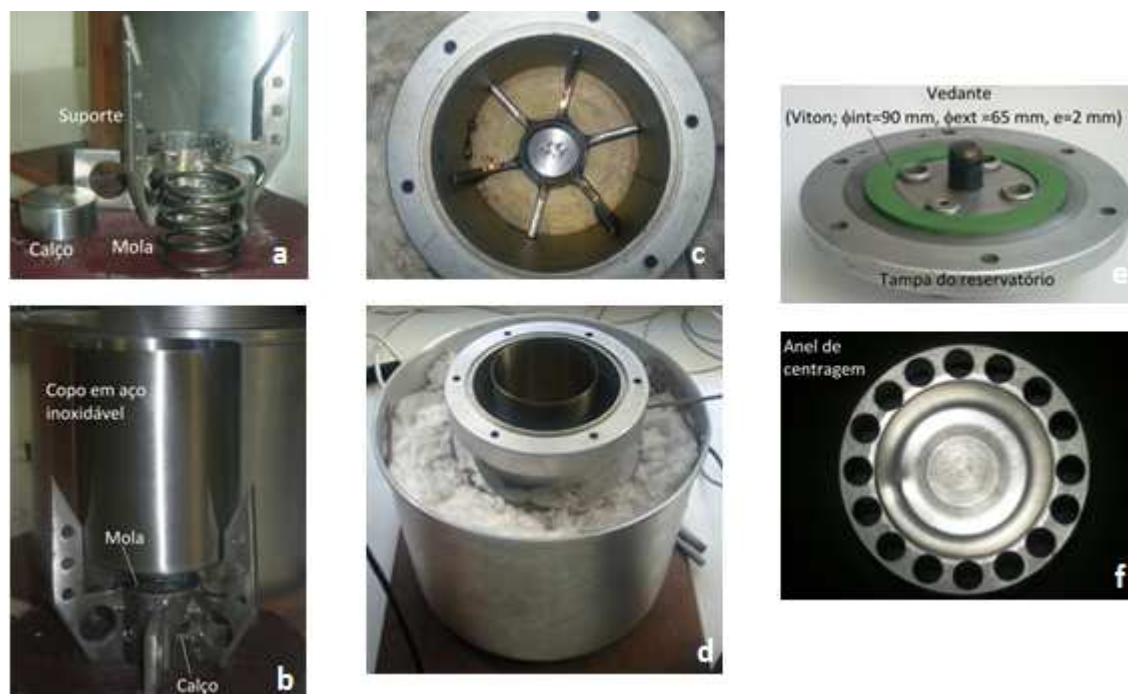


Figura 4.29: Primeiro sistema de vedação resina/óleo de aquecimento: a – estrutura de suporte, calço e mola; b – montagem suporte-calço-mola-copo; c - posicionamento do suporte no interior do reservatório de fusão; d – posicionamento do copo no reservatório de fusão; e – posicionamento do anel de vedação na tampa do reservatório; f – anel de centragem.

A solução final adotada consiste na incorporação de um anel de vedação de eixo radial, resistente a temperaturas superiores a 200 °C, montado numa flange metálica (especificamente produzida para o efeito) e que garante a vedação das paredes interiores do reservatório. O lábio interior do vedante assegura a vedação do copo de vidro que aloja a resina durante o aquecimento. A referida flange é apoiada na superfície de encosto reservatório-tampa e, através da incorporação de O-rings nas superfícies de encosto reservatório-flange e flange-tampa, foi garantida a estanquicidade total do reservatório de fusão (ver Figura 4.30). O sistema de vedação foi testado e confirmou-se a sua funcionalidade. De facto, observou-se que este sistema permite criar uma câmara totalmente estanque, onde se encontra o óleo de aquecimento, e manter a resina protegida de qualquer tipo de contaminação por substâncias voláteis libertadas pelo óleo de aquecimento.



Figura 4.30: Sistema final de vedação resina/óleo de aquecimento.

4.6.6. Reajuste dos parâmetros de controlo

As primeiras injeções foram efetuadas tendo em conta as condições e sugestões referidas no subcapítulo 4.5, nomeadamente a introdução de um ligeiro acréscimo no valor da temperatura de referência e no valor máximo da tensão aplicada ao sistema de fusão. A Tabela 4.3 apresenta o resumo das condições e dos parâmetros utilizados nos ensaios iniciais, realizados com o sistema de produção em funcionamento.

Tabela 4.3: Temperatura de referência e parâmetros de controlo utilizados nos ensaios iniciais.

Controlador	Temperatura de referência	Gama de tensão	Parâmetros de controlo		
	[°C]	[V]	P	I	D
Molde	190	0-7	40	270	0
Reservatório de Fusão	320¹⁹	0-7.5	21,5	126	0
Tubagem	180	0; 230 AC	-	-	-

¹⁹ Temperatura de referência para a resistência lateral de aquecimento.

Molde

Relativamente ao comportamento térmico do molde confirmaram-se os resultados obtidos, anteriormente descritos no item 4.5.1. A introdução das fibras de linho no seu interior não alterou a forma da curva de evolução da temperatura, nem o tempo necessário para atingir e estabilizar a mesma nos 190 °C. Estes resultados podem ser confirmados pela análise do gráfico apresentado na Figura 4.31. De igual modo, tanto a injeção da resina como as reações de polimerização e cristalização, que decorreram nos 30 min após injeção, não provocaram qualquer oscilação na temperatura do molde. Por este motivo estas condições foram mantidas no decorrer de toda a realização experimental.

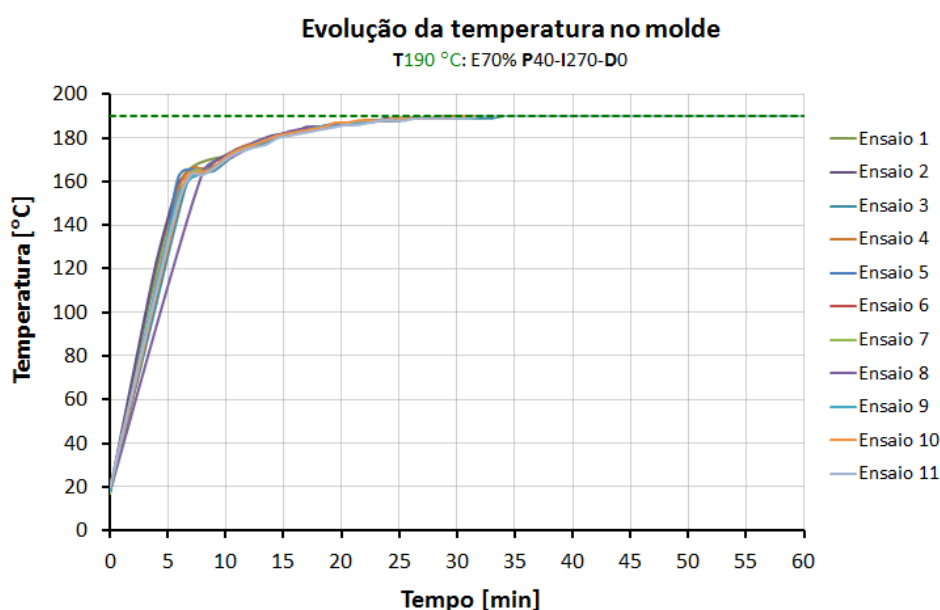


Figura 4.31: Curvas características da evolução da temperatura no molde durante o ciclo produtivo.

Sistema de fusão

No primeiro ensaio realizado com o sistema de produção em funcionamento os resultados mostraram-se similares aos obtidos para a resina PEBD (subcapítulo 4.5.2). Na Figura 4.32 é apresentada a curva da evolução temporal da temperatura da resina CBT[®]160²⁰, que permite confirmar este resultado (comparar com a Figura 4.19). No intervalo de temperatura compreendido entre 113 °C e 166 °C, a taxa de aquecimento média foi de 11,1 °C/min, o que corresponde a um valor superior ao mínimo requerido. A imersão da tubagem de transporte no seio da resina fundida realizou-se aos 166 °C e conduziu a um

²⁰ Até ao instante correspondente ao início da fase de injeção.

decréscimo instantâneo da temperatura da mesma. Decorridos aproximadamente 4 min, a temperatura foi reestabelecida (167 °C) e durante o minuto seguinte aumentou 17 °C. O decréscimo de temperatura ocorrido aquando da imersão da tubagem de injeção foi atribuído essencialmente à heterogeneidade de temperatura no seio da resina. Note-se que o ponto de medição da temperatura está localizado próximo da base e da superfície lateral do copo de vidro. De facto, a resina localizada mais à superfície e no interior do copo encontra-se a uma temperatura inferior, alguma dela por vezes ainda na forma de grânulos plasticizados que eram transferidos para o molde durante a fase de injeção. Ao proceder à imersão da tubagem, esta promove o deslocamento da resina e o consequente decréscimo da temperatura medida. De salientar que, conforme previsto, não se verificou a manutenção da temperatura de 190 °C durante a fase de injeção.

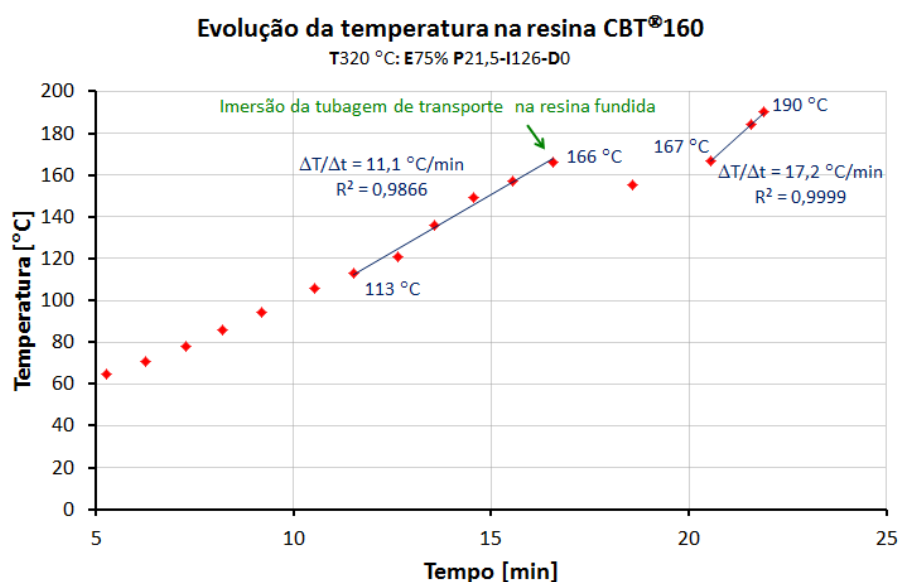


Figura 4.32: Evolução da temperatura na resina CBT®160 no primeiro ciclo de produção por RTM.

Os ensaios que se seguiram foram conduzidos em condições similares, à exceção da introdução da fase de agitação mecânica da resina, promovida aos 170 °C. Esta fase, prévia à imersão da tubagem de injeção, teve como objetivo uniformizar a temperatura da resina. No entanto, contrariamente ao esperado, a taxa de aquecimento alterou-se significativamente, apresentando em todos os ensaios realizados um valor inferior ao mínimo requerido. A irrepetibilidade do comportamento térmico inicial (i.e. da taxa de aquecimento) pensa-se estar relacionado, entre outros aspetos, com a variação das condições atmosféricas do ambiente onde decorreram os ensaios (temperatura e humidade ambiente não controladas).

Esta situação conduziu à realização de novos ensaios, com diferentes valores para os parâmetros de controlo, na tentativa de aproximar a taxa de aquecimento da resina do valor mínimo pretendido. Contudo, não foi possível atingir os objetivos pretendidos. Assim, optou-se por introduzir mais uma resistência no reservatório de fusão, como anteriormente descrito no subcapítulo 4.6.4. No entanto, devido à inércia térmica associada aos aspetos construtivos (i.e. uma vez desligadas as resistências, a temperatura continuava a aumentar de forma tanto mais significativa quanto maior fosse a taxa de aquecimento) e não tendo sido observadas melhorias na uniformização da temperatura na resina, optou-se por estabelecer uma solução de compromisso entre o aumento de temperatura da resina durante a fase de injeção (a condição inicial era a manutenção de 190 °C durante esta fase) e a taxa de aquecimento, no intervalo de temperatura compreendido entre 120 e 190 °C. Com base nestes resultados, retomou-se o sistema de aquecimento do reservatório inicial (i.e. por intermédio de duas resistências elétricas). No entanto, foi necessário proceder a uma ligeira alteração da programação inicial do controlador (ver Tabela 4.3). Esta alteração incluiu um primeiro estágio de aquecimento do reservatório de fusão até uma temperatura de 100 °C (para remover humidades e criar menor inércia térmica na fase inicial de aquecimento) e a redução da temperatura de referência para 300 °C. A resina era então introduzida no interior do sistema de fusão, após este ter arrefecido naturalmente até à temperatura de aproximadamente 50 °C. Na Figura 4.33 é apresentada a curva da evolução temporal da temperatura na resina CBT[®]160 referente a esta última solução. São identificados os instantes onde se efetuou a purga a quente do sistema com azoto aquecido, os instantes de início e fim da agitação mecânica, bem como o momento em que se procedeu à imersão da tubagem no seio da resina fundida. De salientar que o comportamento térmico da resina foi similar em todos os ciclos de produção que se seguiram, ou seja, no conjunto de ensaios realizados, a taxa média de aquecimento da resina foi de 8,0 °C/min, no intervalo de temperatura compreendido entre 120 °C e 170 °C. Este valor, apesar de ser inferior a 10 °C/min, é superior aos 5°C/min utilizados por alguns investigadores que estudaram resinas monocomponente [58, 73, 5, 16, 5].

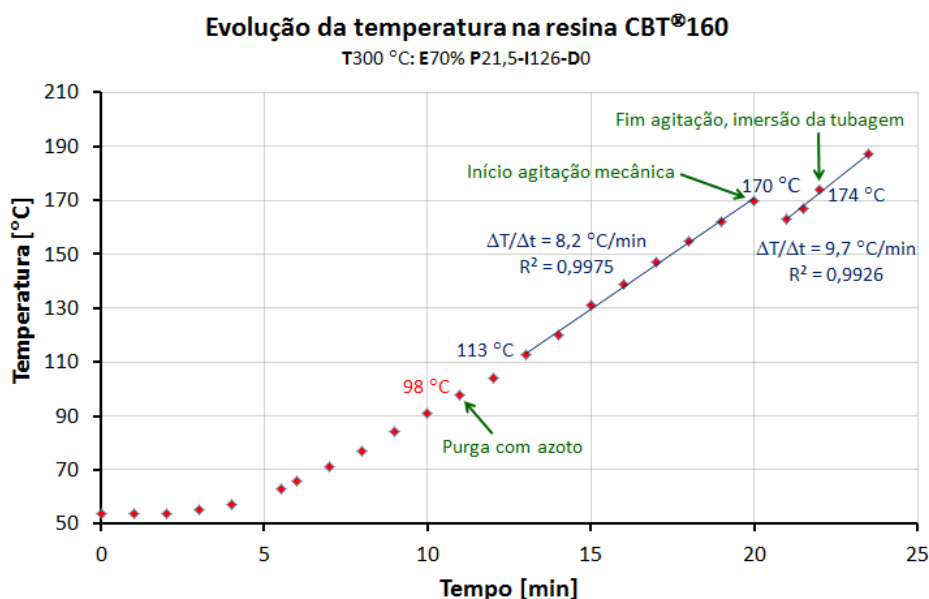


Figura 4.33: Sintonização final: evolução da temperatura na resina CBT®160.

Na Tabela 4.4 são apresentados os parâmetros de programação finais para os três controladores usados. De relembrar que apenas houve necessidade de alterar os parâmetros do controlador ligado ao reservatório de fusão, em relação aos valores sintonizados no estudo individual dos sistemas de aquecimento em malha fechada.

Tabela 4.4: Programação final dos três controladores.

Controlador	Temperatura de referência	Gama de tensão	Parâmetros de controlo		
	[°C]		P	I	D
Molde	190	0-7	40	270	0
Reservatório de Fusão	100 ²¹	0-7.0	21,5	126	0
	300 ²¹	0-7.0	21,5	126	0
Tubagem	180	0; 230 AC	-	-	-

4.6.7. Análise qualitativa das placas produzidas

Neste subcapítulo é apresentada a análise qualitativa de algumas das placas produzidas, de acordo com a sequência temporal dos ensaios realizados. Importa realçar que, a obtenção de placas sem porosidade (ou com porosidade pouco significativa) e o enchimento completo do molde requereu um controlo constante da pressão de injeção. Esta tinha de ser aumentada gradualmente no decorrer do processo de injeção, devido ao aumento

²¹ Temperatura de referência para a resistência lateral de aquecimento.

relativamente rápido da viscosidade da resina, principalmente na produção de placas reforçadas.

O procedimento experimental adotado para a produção dos materiais incluiu um número significativo de etapas, estabelecidas inicialmente e otimizadas à medida que o trabalho experimental foi sendo desenvolvido. Estas etapas são:

- 1ª) Corte do tecido de linho com a geometria correspondente aos contornos interiores do molde, corte das tubagens de transporte e de purga da resina;
- 2ª) Medição de massa das matérias-primas;
- 3ª) Secagem das matérias-primas e do tubo de transporte da resina;
- 4ª) Medição de massa das matérias-primas;
- 5ª) Posicionamento das fibras no molde (tecido *4x4 Hopsack* - 3 camadas, tecido *3H Satin* - 4 camadas) e fecho do mesmo;
- 6ª) Colocação do copo de vidro, devidamente centrado, no reservatório de fusão, assegurando um nível de óleo ligeiramente superior ao de resina;
- 7ª) Montagem do agitador mecânico na tampa do reservatório e fecho do reservatório de fusão. Teste ao funcionamento do agitador mecânico;
- 8ª) Posicionamento das sondas de temperatura e ligação das tubagens de fornecimento de azoto e de transporte da resina. Confirmação da estanquicidade do sistema reservatório de fusão-molde, seguido de novo teste ao funcionamento do agitador;
- 9ª) Colocação da resina no interior do reservatório de fusão através de um dos orifícios da tampa, com auxílio de um funil;
- 10ª) Purga com azoto para remoção do ar e nova verificação da estanquicidade da montagem experimental;
- 11ª) Enrolamento da resistência flexível de silicone na tubagem de passagem da resina e posicionamento do termopar na sua superfície;
- 12ª) Definição dos parâmetros dos controladores;
- 13ª) Arranque dos sistemas de aquecimento do molde, das tubagens de transporte do azoto e da resina, e do permutador de calor;
- 14ª) Realização de purgas intermédias com azoto para remoção da humidade residual;
- 15ª) Arranque do sistema de aquecimento do reservatório de fusão, após aproximadamente 5 min do início do aquecimento do molde;
- 16ª) Purga com azoto aquecido para remoção da humidade residual quando a temperatura da resina atinge os 100 °C;

- 17ª) Agitação mecânica da resina aos 170 °C (durante 2-3 min);
- 18ª) Imersão do tubo de transporte na resina fundida aos 180 °C;
- 19ª) Injeção da resina sob pressão de azoto: $T_{inj} \cong 190$ °C; $p_{inj}=0,02-0,5$ bar;
- 20ª) Polimerização e cristalização no molde durante aproximadamente 30 min;
- 21ª) Abertura do reservatório de fusão e remoção dos vedantes e do agitador mecânico para minimizar a degradação térmica e facilitar limpeza da haste de agitação;
- 22ª) Abertura do molde após arrefecimento natural e remoção da placa produzida.

Primeiras placas produzidas

Neste item resumem-se os resultados obtidos com o equipamento inicial e com os parâmetros de controlo sintonizados na fase inicial de funcionamento do processo produtivo, ou seja, previamente à implementação das diferentes medidas de otimização descritas nos subcapítulos 4.6.1 a 4.6.6. A programação dos três controladores e o comportamento térmico da resina até à temperatura de processamento, submetida previamente a uma operação de secagem à temperatura de 80 °C durante 2 h num forno de convecção natural, correspondem aos apresentados na Tabela 4.3 e Figura 4.32 do subcapítulo 4.6.6.

A primeira injeção em condições controladas teve por objetivo a produção de uma placa de pCBT puro. A injeção, por intermédio de azoto à pressão de aproximadamente 0,2 bar, teve início quando a resina atingiu os 190°C e terminou quando esta já se encontrava à temperatura de 208 °C (temperatura medida no interior do reservatório com o termopar inserido na resina). Na primeira injeção constatou-se que a resina, ao passar do reservatório de fusão para o molde, estava totalmente transparente, muito fluida, fluía muito rapidamente e que arrastava consigo um volume excessivamente elevado de bolhas de gás. A pressão, apesar de pequena, mostrou-se excessiva tendo conduzido à produção de uma placa incompleta, como se mostra na Figura 4.34. Adicionalmente, a análise qualitativa da placa permitiu confirmar a elevada contração da resina no molde (aproximadamente 3%) e detetar a existência de pequenas porosidades superficiais e de duas fissuras, que conduziram à separação do gito de injeção e de um dos cantos da placa. Relativamente à existência de fissuras de pequena dimensão, observou-se que aparentemente a placa não continha esse tipo de fissuras.

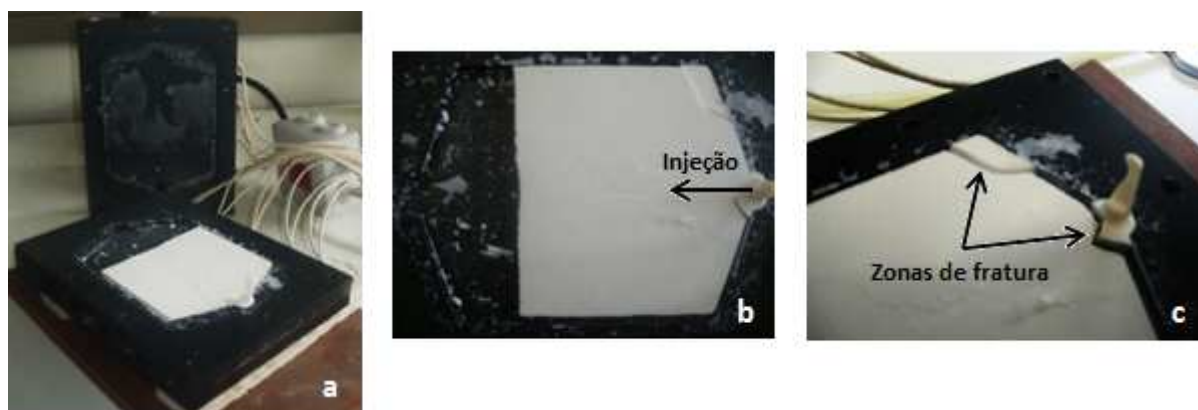


Figura 4.34: Primeira placa produzida de pCBT puro: a - molde aberto com placa de pCBT puro no seu interior; b – sentido de injeção da resina; c - pormenor das zonas de fratura.

A segunda placa produzida é apresentada na Figura 4.35, e corresponde a um compósito reforçado com três camadas de tecido *Hopsack*. Esta placa apresentou uma quantidade reduzida de pequeníssimas porosidades superficiais mas um elevado número de microfissuras uniformes, aleatoriamente distribuídas nas duas superfícies. Apesar das microfissuras, a placa possuía alguma resistência/rigidez, não se tendo fragmentado, nem “encurvado” significativamente, quando se aplicaram esforços moderados de tração, flexão e torção. Constatou-se ainda a existência de contaminação da resina pelos compostos voláteis libertados pelo óleo durante o aquecimento.



Figura 4.35: a - Primeira placa produzida (pCBT reforçado com tecido 4x4 Hopsack); b - microfissuras superficiais; c - contaminação da resina pelos compostos voláteis libertados pelo óleo de aquecimento.

Neste ensaio observou-se que, entre os 120 e os 185 °C a taxa média de aquecimento da resina rondou os 7 °C/min, valor inferior ao mínimo requerido. A pressão inicial de injeção foi de 0,2 bar, tendo sido gradualmente aumentada até 0,4 bar, devido à dificuldade da resina em fluir do reservatório de fusão para o molde. Também neste ensaio foi possível observar a

existência de bolhas de gás incorporadas na resina, embora em menor quantidade e dimensão do que no ensaio anterior. Por último, embora a injeção tenha terminado com a resina à temperatura de 210 °C, depois de desligado o sistema de aquecimento do reservatório de fusão, a temperatura da resina continuou a aumentar, tendo atingido um valor máximo na ordem dos 260 °C.

Placas produzidas com sistema regulador de pressão otimizado e aquecimento com granalha de alumínio

Neste item resumem-se os resultados obtidos com a implementação dos sistemas de regulação de pressão de maior precisão e de aquecimento por intermédio de granalha de alumínio, de forma a evidenciar o exposto nos subcapítulos 4.6.1 e 4.6.2. Tal como já foi mencionado nesses subcapítulos, o aquecimento por intermédio de granalha de alumínio foi abandonado, apesar do número significativo de tentativas de otimização realizado.

Depois de implementado o sistema regulador de maior precisão, substituído o óleo de aquecimento por granalha de alumínio e sintonizado o controlador do reservatório de fusão, foram produzidas algumas placas de pCBT puro e reforçado. A regulação da pressão durante o processo de injeção das placas de pCBT puro, confirmou ser muito mais difícil de controlar do que na produção de placas reforçadas. Este facto conduziu, em algumas das injeções efetuadas para a obtenção de pCBT puro, à existência de porosidades interiores nas placas produzidas. Na Figura 4.36 é apresentada, a título de exemplo, uma placa de pCBT puro, bem como a superfície do molde que denuncia a trajetória do azoto pressurizado. A placa fraturou em várias zonas, provavelmente devido à fragilidade da resina em conjunto com a elevada contração durante a cristalização e arrefecimento no molde. A fissuração longitudinal poderá ainda estar relacionada com a retenção de gás no interior do molde. Esta placa apresentou ainda porosidades superficiais de pequena dimensão, mas não continha, pelo menos aparentemente, fissuras de pequena dimensão (microfissuras). Nestes ensaios a pressão de injeção não excedeu o valor de 0,02 bar.

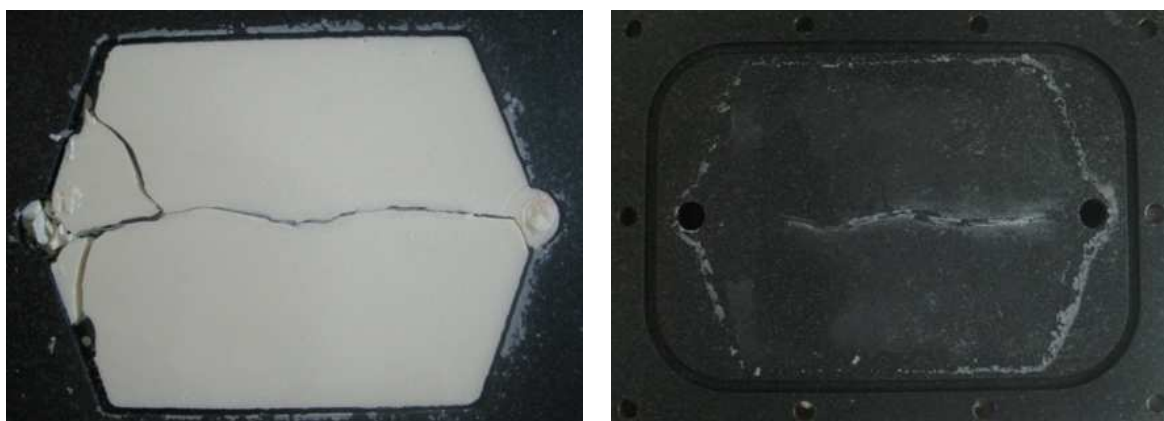


Figura 4.36: Placa de pCBT puro produzida com sistema de regulação de pressão otimizado, aquecimento com granalha de alumínio (esquerda); superfície do molde a evidenciar trajetória do azoto (direita).

Apesar das placas produzidas não evidenciarem macroscopicamente sinais de contaminação, a resina remanescente exibiu evidências de degradação significativa em todas as injeções efetuadas. Estas evidências traduziram-se, a título de exemplo, na elevada rugosidade na superfície em contacto com a base do copo (provavelmente devido à elevada heterogeneidade no aquecimento) e à presença de bolhas de dimensão considerável em alguns dos casos, como se mostra na [Figura 4.37](#).



Figura 4.37: Características da resina remanescente.

Secagem prévia da resina CBT®160

Neste item são apresentados os resultados referentes à influência da duração da operação de secagem prévia da resina CBT®160 no processamento dos materiais (ver subcapítulo 4.6.3). De salientar que a realização destes ensaios contemplou o aquecimento da resina, no interior do reservatório de fusão, por intermédio do óleo *Thermal H* e a injeção para o molde através do sistema regulador de pressão de maior precisão.

Tal como já foi mencionado, sempre que a resina CBT®160 foi sujeita a tempos de secagem iguais ou superiores 12 horas, verificou-se um aumento significativo da viscosidade à temperatura de injeção. Quanto maior o tempo de secagem, maiores as dificuldades

observadas no processo de injeção, onde a produção de placas reforçadas apresentou, obviamente, maior resistência ao enchimento do molde. Em algumas situações, a pressurização da resina com azoto não provocava qualquer subida da mesma pela tubagem de injeção. Noutras, a injeção era iniciada mas a elevada viscosidade da resina acabava por entupir a tubagem e interromper prematuramente o processo de injeção. A Figura 4.38 apresenta uma placa produzida nestas circunstâncias, sendo possível observar diversas porosidades de pequena dimensão, dispersas nas duas superfícies da placa. A placa produzida foi cortada com o auxílio de um serrote de lâmina manual, e fez-se uma análise macroscópica da sua secção transversal. Conclui-se que, apesar de a viscosidade ser mais elevada, a impregnação das quatro camadas de reforço tinha sido aparentemente bem-sucedida (ver Figura 4.38).

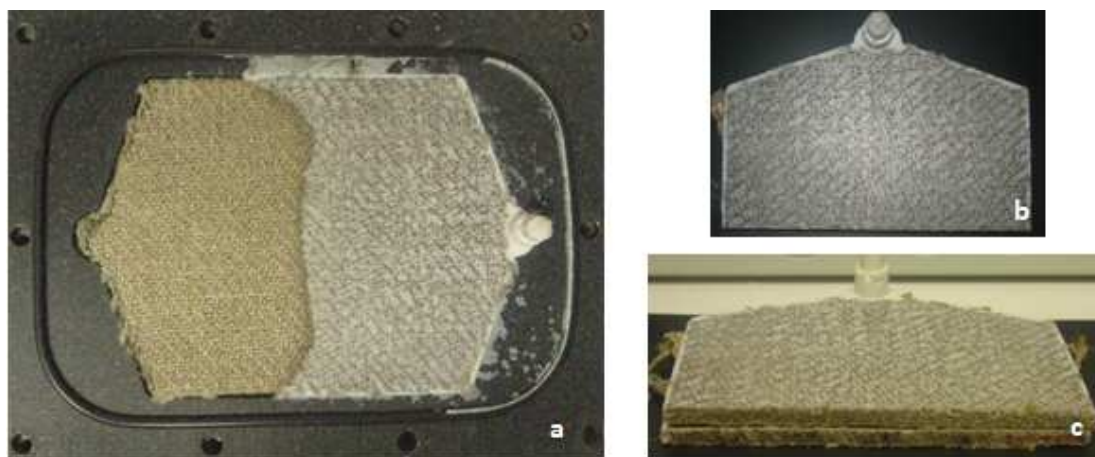


Figura 4.38: *a -Placa (pCBT reforçado com tecido 3H Satin) com falta de enchimento; b – placa cortada; c – superfície de corte para avaliação da qualidade de impregnação do reforço.*

O aumento da pressão característica de injeção permitiu encher o molde em algumas das injeções efetuadas. No entanto, as placas produzidas apresentaram elevada concentração de porosidades superficiais de dimensão significativa, como se mostra na Figura 4.39. Estas podem ser atribuídas à elevada viscosidade da resina e ao elevado número de bolhas arrastadas durante o processo de injeção.

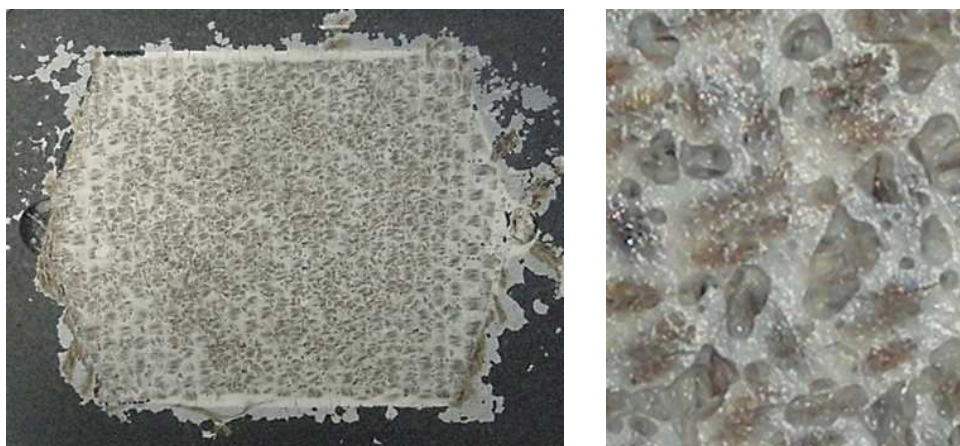


Figura 4.39: Placa com elevada porosidade superficial (pCBT reforçado com tecido 4x4 Hopsack).

Placas produzidas após otimização do processo

Depois de implementada a solução de compromisso, foram produzidas placas, com e sem o sistema de vedação resina/óleo de aquecimento incorporado. A programação dos três controladores e o comportamento térmico da resina até à temperatura de processamento correspondem aos apresentados na Tabela 4.4 e na Figura 4.33 (subcapítulo 4.6.6). Nestes ensaios, a pressão de injeção variou entre 0,02 a 0,5 bar na produção de placas reforçadas e oscilou à volta dos 0,02 bar para as placas de pCBT puro.

Foram produzidas placas de pCB reforçado com qualidade macroscopicamente satisfatória. Relativamente às placas de pCBT puro manteve-se a maior dificuldade na produção das mesmas. Em algumas das injeções efetuadas não se conseguiu produzir placas de pCBT puro com enchimento completo devido à baixa viscosidade da resina, o que dificultou o processo manual de regulação da pressão de injeção. De facto, a presença de fibras no molde “origina” uma contrapressão, que permite uma injeção mais suave e praticamente sem arrastamento de bolhas de gás. Para além disso, o comportamento da resina nas diversas injeções não foi sempre o mesmo, o que impossibilitou a manutenção da mesma gama de pressão de injeção, de ensaio para ensaio. Por outro lado, apesar de se promover a agitação da resina aos 170 °C, observou-se que em algumas das injeções efetuadas a resina fundida arrastava consigo pequenos “farrapos” por fundir, indicadores da heterogeneidade de temperatura no seio da mesma. Tal como já foi mencionado anteriormente, esta observação só foi possível graças à natureza translúcida do tubo de transporte da resina.

De salientar que, as placas de pCBT puro continuaram a exibir uma elevada contração no molde, similar à encontrada na bibliografia consultada e significativamente superior à do PBT comercial [141]. Esta elevada contração, associada à natureza mais frágil desta resina quando comparada com a do PBT comercial, conduziu sempre à fratura das placas de pCBT puro no interior do molde (Figura 4.40 (esquerda)). Por outro lado, verificou-se que a presença das fibras de reforço teve uma contribuição positiva na redução da contração da resina no molde, originando, contudo, um elevado número de microfissuras orientadas aleatoriamente em toda a superfície das placas produzidas, o que não sucedeu nas placas de pCBT puro (ver Figura 4.40 (direita)). Este facto estará, em princípio, relacionado com a resistência que as fibras oferecem à contração da resina frágil durante o arrefecimento, desde a temperatura de 190 °C até à temperatura ambiente.

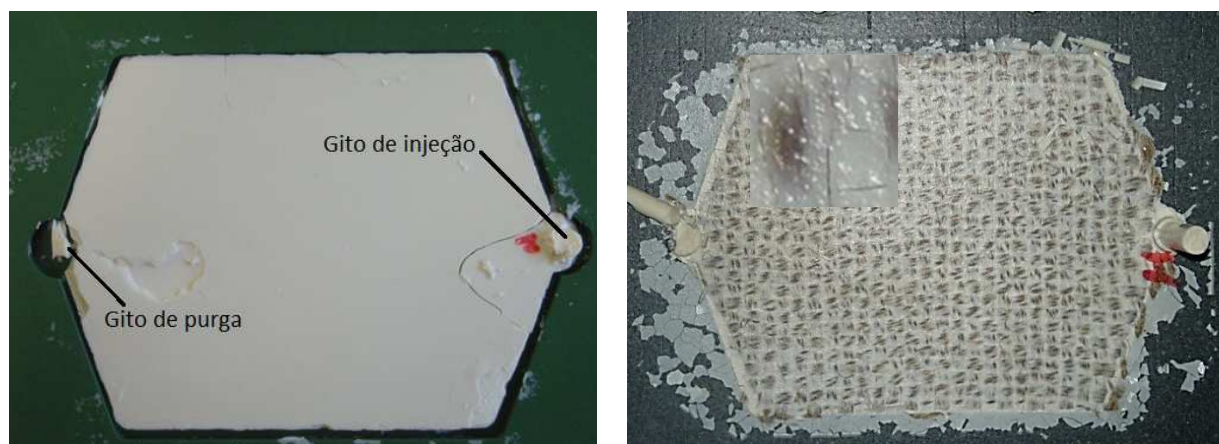


Figura 4.40: Placas de pCBT puro (esquerda) e reforçado com tecido 4x4 Hopsack (direita).

A fissuração das placas de pCBT puro durante o arrefecimento no interior do molde, ocorre devido ao elevado coeficiente de contração térmica deste material, associado à sua maior fragilidade (em relação ao PBT convencional) e à oposição que o molde e os gitos de injeção e de purga oferecem à contração. Apesar das superfícies do molde estarem revestidas com um material de baixo coeficiente de atrito, existe sempre, embora numa menor escala de influência, resistência à contração no arrefecimento. Na tentativa de evitar a fissuração das placas foi testada a abertura a quente do molde (imediatamente após o estágio de 30 min a 190 °C), com o intuito de remover os gitos de injeção e de purga (que mostraram ser os locais preferenciais para o início da fissuração). Após a remoção destes elementos, o molde foi novamente fechado com os quatro parafusos localizados nos seus cantos com uma força de aperto significativamente mais baixa. A operação requereu algum cuidado uma vez que é totalmente manual e realizada à temperatura de 190 °C. Ao abrir o molde confirmou-se que a

placa não apresentava, aparentemente, indício de fissuração. Durante o curto período de tempo em que se procedeu à remoção dos gitos ocorreram empenos, justificados pelo facto de uma das suas superfícies estar em contato com o ar atmosférico e a outra com a superfície do molde à temperatura de 190 °C. Assim, procedeu-se ao fecho do molde o mais rapidamente possível e aguardou-se que o mesmo arrefecesse até à temperatura ambiente. Ao reabrir o molde constatou-se que a placa tinha fissurado completamente na direção transversal e parcialmente na direção longitudinal, como se mostra na Figura 4.41. A fissura longitudinal teve, aparentemente, início no ponto de purga.

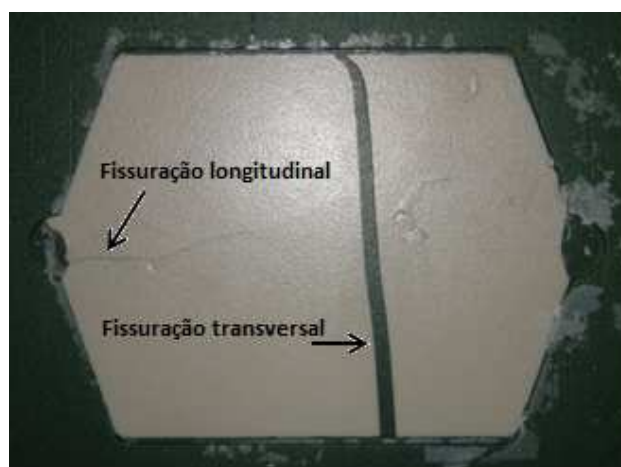


Figura 4.41: Placa de pCBT puro sem oposição dos gitos à contração no arrefecimento.

Numa segunda tentativa, procedeu-se à desmoldação imediata da placa produzida, que foi colocada sobre uma superfície plana enquanto arrefecia. Durante o arrefecimento a placa foi sofrendo deformações, motivo que justificou que se alternasse periodicamente a superfície em contato com o ar atmosférico. Na Figura 4.42 pode observar-se que a placa obtida não apresenta fissuras. Esta experiência permitiu concluir que a implementação de um sistema de abertura e desmoldação automático poderia constituir uma solução viável para evitar a fissuração das placas.



Figura 4.42: Placa de pCBT puro desmoldada a quente.

Por último, para confirmar se o aparecimento de microfissuras nas placas compósitas estaria relacionado apenas com o tipo de fibra produziram-se placas de pCBT reforçado com fibras de vidro. A Figura 4.43 apresenta uma dessas placas, na qual foi possível observar, através de microscopia ótica, a presença de microfissuras, embora em menor proporção e dimensão.

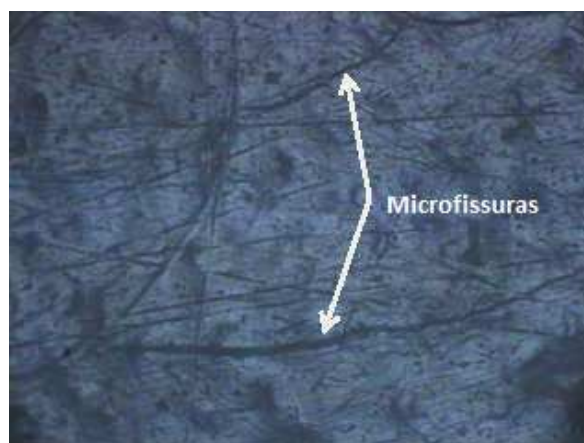


Figura 4.43: Placa de pCBT reforçado com tecido de fibra de vidro (esquerda) e micrografia ótica evidenciando a presença de microfissuras (direita).

4.7. Produção de placas para caracterização mecânica

Uma vez otimizado o processo de RTM, produziram-se várias placas de pCBT puro e reforçado, de acordo com o procedimento experimental descrito no subcapítulo 4.6. Com o objetivo de investigar a influência da humidade, do tipo de tecido e do ambiente de aquecimento, nas propriedades dos materiais produzidos, variaram-se estes parâmetros. O ambiente de aquecimento foi apenas variado na produção de placas reforçadas com tecido

Hopsack, que foram processadas com e sem o sistema de vedação resina/ambiente de aquecimento incorporado. Das placas produzidas, selecionaram-se catorze para caracterização mecânica, oito das quais reforçadas com três camadas de tecido *4x4 Hopsack*, quatro com quatro camadas de tecido *3H Satin* e duas de pCBT puro. Na Tabela 4.5 é apresentada a identificação das placas e disponibilizada a informação relativa à percentagem volúmica de fibra, às condições de secagem das matérias-primas e à incorporação ou não do sistema de vedação resina/ambiente de aquecimento. De modo a permitir uma melhor análise dos resultados, procedeu-se à determinação do valor médio de percentagem mássica de fibra nos compósitos reforçados com o mesmo tipo de tecido. Para o efeito, foi efetuada a medição de massa das fibras de linho inseridas no molde e posteriormente das placas compósitas produzidas. Esta percentagem mássica foi convertida em percentagem volúmica, tendo como referência a massa de resina incorporada no compósito e a sua massa volúmica ($1,3 \text{ g/cm}^3$) [141]. Na Tabela 4.6 são apresentados os parâmetros de processamento, particularizados para cada uma das placas produzidas.

Tabela 4.5: Identificação das placas, percentagem de fibra, condições de secagem e de vedação.

Identificação das placas	Camadas de tecido	Fibra (% vol.)	Secagem matérias-primas		Vedação
			CBT® 160	Tecido de Linho	
PCBT PURO					
1	0	0	2h, 80 °C	-	Sim
2			2h, 80 °C	-	
PCBT REFORÇADO COM 3 CAMADAS DE TECIDO 4X4 HOPSACK					
3	3	32	2h, 80 °C	Não	Não
4			2h, 80 °C	24h, 80 °C	
5			4h, 80 °C	24h, 80 °C	
6			2h, 80 °C	24h, 80 °C	
7			2h, 80 °C	Não	Sim
8			2h, 80 °C	24h, 80 °C	
9			4h, 80 °C	24h, 80 °C	
10			2h, 80 °C	24h, 80 °C	
PCBT REFORÇADO COM 4 CAMADAS DE TECIDO 3H SATIN					
11	4	34	2h, 80 °C	Não	Sim
12			2h, 80 °C	24h, 80 °C	
13			2h, 80 °C	Não	
14			2h, 80 °C	24h, 80 °C	

Tabela 4.6: Parâmetros de processamento.

Placa	V _f [%]	T _{molde} [°C]	T _{tubag} [°C]	V _{aquec} ²² [°C/min]	t _{agit} [min]	↓T ²³ [°C]	T _{inj} ²⁴ [min]	p _{inj} [bar]	t _{molde} [min]	T ₁₈₀ ²⁵ (T>180°C) [min]
PCBT PURO										
1	0	190	180	8,0	2	27	185	0,02	30	-
2				7,9	3	26	186	0,02	32	-
PCBT REFORÇADO COM 3 CAMADAS DE TECIDO 4X4 HOPSACK										
3	32	190	180	7,5	2,5	24	191	0,02-0,30	30	57
4				8,4	3	32	189	0,02-0,40	30	58
5				8,6	2,5	29	189	0,02-0,20	30	55
6				7,8	2,5	25	188	0,02-0,30	31	58
7				7,2	2	27	180 ²⁶	0,02-0,20	30	56
8				8,2	3	24	182 ²⁶	0,02-0,32	30	62
9				8,4	2,5	34	189	0,02-0,50	30	58
10				7,7	2	26	188	0,02-0,40	30	54
PCBT REFORÇADO COM 4 CAMADAS DE TECIDO 3H SATIN										
11	34	190	180	5,6 ²⁷	2	19	188	0,02-0,20	30	56
12				8,2	3	31	186	0,02-0,20	30	54
13				8,7	2,5	29	186	0,02-0,10	30	55
14				7,0	2	23	186	0,02-0,30	34	58

Macroscopicamente, não é possível detetar a influência do tempo de secagem da resina, nem da incorporação do sistema de vedação nas diversas placas produzidas. Relativamente à influência da incorporação das fibras de reforço na contração da matriz e na fissuração da mesma, as fotografias elucidativas já foram apresentadas no subcapítulo 4.6.7. Na Figura 4.44 são apresentadas fotografias de placas de pCBT reforçadas com tecidos diferentes. A observação macroscópica destas placas permitiu constatar o desalinhamento das fibras de reforço, em alguns dos compósitos, sendo este mais perceptível nas placas reforçadas com tecido *Hopsack*. Este maior desalinhamento pode resultar do tipo de entrelaçamento e da maior gramagem deste tecido. De facto, o desalinhamento também é promovido pela: (i) dificuldade do posicionamento das camadas de tecido no molde; (ii) sua movimentação durante o fecho do mesmo, e/ou (iii) arrastamento do tecido induzido durante

²² Taxa média de aquecimento da resina no intervalo de temperatura 120-170 °C.

²³ Decréscimo de temperatura na resina observado nos instantes iniciais da agitação mecânica.

²⁴ Temperatura da resina no início da injeção.

²⁵ Tempo que as fibras estiveram submetidas a uma temperatura superior a 180 °C.

²⁶ Injeção antecipada (subida da resina pela tubagem quando se fez a sua imersão na resina).

²⁷ Primeiro ensaio com sistema de vedação incorporado.

a fase de injeção da resina. Por último, e em relação ao grau de acabamento, regra geral, as placas apresentaram uma rugosidade superficial similar.



Figura 4.44: pCBT reforçado com tecido Hopsack (esquerda) e com tecido Satin (direita).

Caraterização reológica, térmica, mecânica e morfológica

5.1. Introdução

No presente trabalho produziram-se placas de pCBT puro e de pCBT reforçado com tecido de linho *Satin* e *Hopsack* pelo processo de RTM. Foi selecionado o processamento em condições isotérmicas²⁸ uma vez que este conduz a ciclos de produção mais curtos em relação ao processamento não isotérmico e possibilita a combinação da resina CBT[®]160 com reforços de origem vegetal. De forma a determinar a duração máxima da fase de injeção e estimar a gama de pressão de injeção a utilizar, na fase inicial deste trabalho, foi efetuada a caraterização reológica da resina CBT[®]160. No decorrer da realização experimental foram sendo executados ensaios de análise térmica por DSC às fibras de linho, à resina CBT[®]160 e ao pCBT²⁹ processado por RTM. O objetivo foi o de investigar o comportamento térmico dos materiais, em particular, determinar algumas das propriedades físicas do pCBT produzido

²⁸ Polimerização e cristalização à temperatura de 190 °C durante 30 min.

²⁹ Puro e reforçado com os tecidos de linho *Satin* e *Hopsack*.

(temperatura de fusão, temperatura de cristalização, grau de cristalinidade), determinar a temperatura de degradação dos constituintes principais das fibras de linho e averiguar se o ciclo térmico a que as fibras estão sujeitas durante o processo de fabrico desencadeia ou não o início da degradação térmica das mesmas. Foi avaliada a influência do processo de produção por RTM, da taxa de aquecimento da resina CBT[®] 160, da presença das fibras e da operação de secagem a que estas são sujeitas no processo de polimerização e cristalização da matriz. Para a caracterização mecânica dos materiais desenvolvidos (produzidos na forma de placas) procedeu-se à determinação das suas propriedades quando submetidos a esforços de tração e de flexão. O estudo foi ainda complementado com análises por microscopia ótica e por SEM, que permitiram estudar a morfologia dos materiais produzidos e avaliar a adesão na interface fibra/matriz. A análise conjunta dos resultados permitiu relacionar as propriedades físicas, mecânicas e morfológicas determinadas pelos métodos de caraterização supramencionados.

5.2. Ensaio de reologia

A reologia é o ramo da ciência que estuda o modo como a matéria flui e se deforma. Neste tipo de estudo são aplicadas tensões ou deformações às amostras em estudo e são analisadas, em função do tempo, as respostas do material também na forma de tensões ou deformações. As relações entre as tensões e as deformações constituem as chamadas equações reológicas de estado e representam as propriedades reológicas de um material. A viscosidade é a propriedade reológica que traduz a resistência que um material oferece ao escoamento, quando submetido a uma solicitação exterior. Esta propriedade é determinante no processamento de um material, pelo que a sua avaliação se torna essencial para prever e compreender o seu comportamento durante os processos de transformação. Neste contexto foi efetuada a caraterização reológica da resina CBT[®] 160, em condições térmicas similares às estabelecidas para o processamento por RTM, com o objetivo principal de avaliar a evolução da sua viscosidade em função do tempo. Esta caraterização permitiria determinar a janela temporal para a impregnação do reforço e estimar a gama de pressão requerida para a injeção da resina no molde. Dado que a resina CBT[®] 160 é mais reativa que as resinas termoendurecíveis usualmente processadas por RTM, era espetável que se verificassem aumentos mais repentinos da viscosidade e, consequentemente, janelas temporais para a impregnação mais apertadas.

O equipamento utilizado nesta análise foi um reómetro rotacional, na geometria de placas paralelas. Neste tipo de equipamento a amostra é solicitada por imposição de um movimento rotacional relativo entre as superfícies das duas placas, no meio das quais a amostra é deformada. A distância de separação (H) entre a placa superior (móvel) e a inferior (fixa) foi ajustada de acordo com as amostras em estudo (ver Figura 5.1).

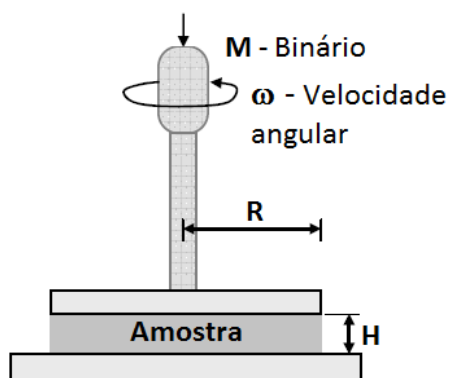


Figura 5.1: Representação esquemática de um reómetro rotacional com geometria de placas paralelas (adaptado de [162]).

A realização destes ensaios requereu a produção de seis amostras na forma de disco, com dimensões médias de 20 mm de diâmetro e 1,1 mm de espessura, de acordo com o seguinte procedimento experimental:

- 1º.** Pré-secagem dos grânulos de resina CBT[®]160 à temperatura de 80 °C, durante aproximadamente duas horas;
- 2º.** Compressão dos grânulos numa matriz projetada e concebida para o efeito, recorrendo para o efeito a uma prensa de acionamento manual. Com o intuito de facilitar a desmoldação, tanto a matriz como os punções de compactação foram revestidos com o mesmo material do molde (*Flucoat 108*). Foi utilizada uma célula de carga e um sistema de aquisição de dados para permitir a monitorização da força de compressão no decorrer do processo de compactação;
- 3º.** Acondicionamento dos discos produzidos em recipientes esterilizados com sílica gel (para minimizar a absorção de humidade por parte da resina), até ao início de cada ensaio de reologia.

Na Figura 5.2 pode ser visualizada a montagem experimental utilizada para a produção das referidas amostras, bem como as ferramentas de compactação, a resina CBT[®]160 adquirida na forma de grânulos e os discos produzidos a partir dos mesmos.

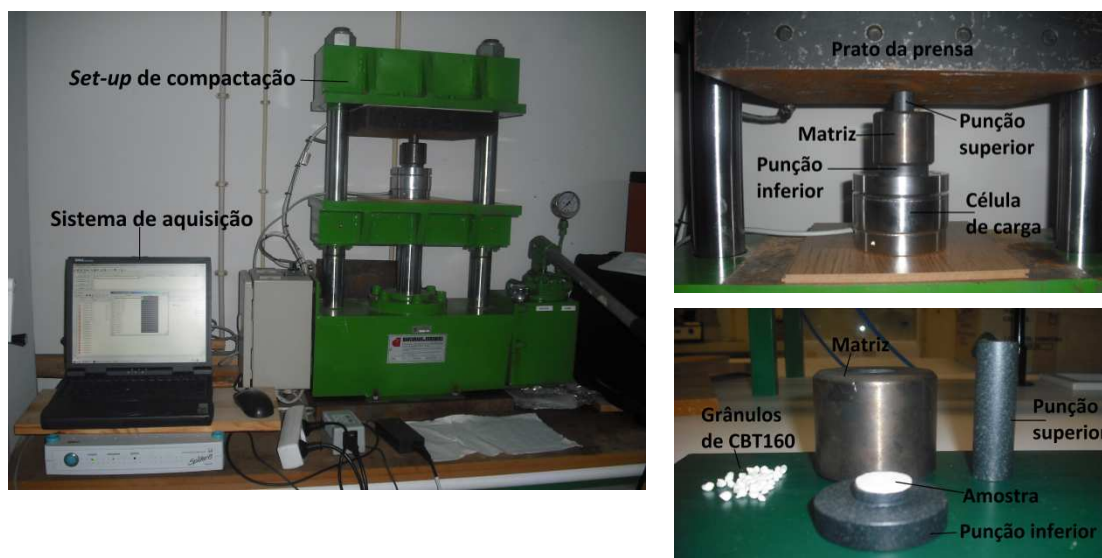


Figura 5.2: Produção de amostras de CBT®160 para a realização de ensaios de reologia.

Tendo por base o valor mínimo estabelecido inicialmente para a taxa de aquecimento da resina CBT®160, a gama de temperaturas em que se pretendia avaliar a viscosidade da resina, e o estudo efetuado pelos investigadores Ishak *et al.* (2006) [59] para o sistema monocomponente XB3-CA4, foram definidos os seguintes parâmetros de ensaio:

- Temperaturas de ensaio: 185 °C, 195 °C e 210 °C;
- Taxa de aquecimento até à temperatura pretendida: 10°C/min;
- Deformação: 80%;
- Velocidade angular: 80 rad/s.

Os três ensaios foram realizados pelo Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho (DEP-UM), num reómetro rotacional da *TA Instruments*, modelo AR-G2, em modo de deformação controlada, mas nas seguintes condições:

- Temperaturas de ensaio: 185 °C, 195 °C e 210 °C;
- Taxa de aquecimento até à temperatura pretendida: 10°C/min;
- Deformação: 1% (0,1% no ensaio realizado a 210 °C);
- Frequência: 1 Hz.

Os parâmetros avaliados foram a viscosidade dinâmica e o ângulo de fase em função do tempo. Os resultados obtidos, após tratamento e análise, mostraram-se manifestamente diferentes dos determinados nos trabalhos de investigação consultados [59, 67, 64, 16, 60]. A este nível salienta-se que quando submetida às temperaturas de ensaio supramencionadas a resina deveria exibir uma viscosidade inicial na ordem dos mPa.s. Contudo, foram observados

valores mínimos de viscosidade compreendidos entre 500 Pa.s e 10^4 Pa.s, dependendo da temperatura de ensaio, como se mostra na Figura 5.3. É importante notar, que apesar de se terem observado estes resultados, a viscosidade inicial “tipo água” da resina CBT[®]160 já tinha sido previamente confirmada, embora qualitativamente, através da experiência explanada no subcapítulo 4.3. Algumas justificações possíveis para o comportamento reológico inesperado da resina CBT[®]160 são a sua pré-polimerização durante a fase de fabrico das amostras, a sua degradação nas operações de manuseamento até à realização dos ensaios, ou então a inadequabilidade das condições de ensaio para este tipo de polímero, particularmente ao nível dos valores dos parâmetros de deformação e de frequência utilizados e que foram significativamente diferentes dos pretendidos.

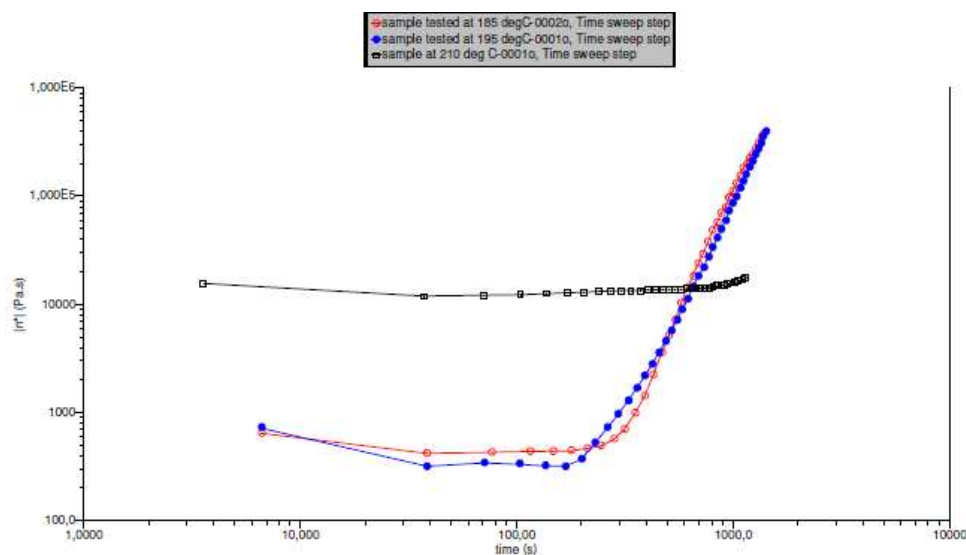


Figura 5.3: Evolução temporal da viscosidade dinâmica da resina CBT[®]160 (185 °C, 195 °C e 210 °C).

Face aos resultados obtidos, optou-se por recorrer aos valores publicados por Steeg *et al.* (2009) [64] com o objetivo de efetuar a estimativa da gama de pressão de injeção necessária e da janela temporal para a impregnação. Na Figura 5.4. são apresentados os resultados obtidos por estes autores para a evolução da viscosidade dinâmica da resina CBT[®]160 em função do tempo, para três temperaturas diferentes (170 °C, 195 °C e 250 °C), sendo ainda possível fazer a comparação com o PBT convencional ensaiado à temperatura de 250 °C.

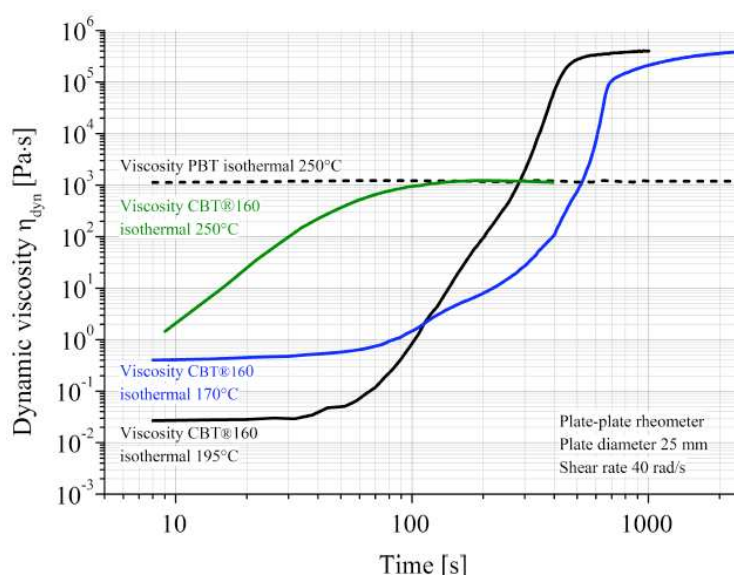


Figura 5.4: Viscosidade dinâmica da resina CBT®160 e do PBT [64].

Com base na análise destes reogramas foi possível concluir que, para a temperatura de processamento selecionada (190 °C), o tempo disponível para a impregnação do reforço (tempo que demora a atingir uma viscosidade de 1 Pa.s) seria da ordem dos 100 s. De salientar que esta janela temporal para a impregnação, embora restrinja a aplicabilidade do processo de produção por RTM a peças de pequena a média dimensão, é suficientemente elevada para a produção dos compósitos em estudo (na forma de placas de dimensão 100x100x4 mm³).

5.3. Ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A DSC é uma técnica de análise térmica, realizada em atmosfera controlada, que mede a energia calorífica absorvida ou libertada durante o processo de aquecimento ou arrefecimento de uma substância. Neste método, baseado na variação de entalpia, a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância em estudo e a referência são submetidas a um mesmo programa de aquecimento, ou de arrefecimento, rigorosamente controlado. Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos, quer em processos endotérmicos, quer exotérmicos, permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas, tais como as temperaturas características (de fusão, de cristalização e de transição vítrea), o grau de

cristalinidade, o grau de pureza, a cinética de reações, as entalpias de transição de fase e de reação, a estabilidade térmica, entre outras [163]. A Figura 5.5 representa uma curva típica de DSC de uma amostra polimérica semicristalina. Nas ordenadas representa-se o fluxo de calor (variação da entalpia por unidade de tempo, $\partial H/\partial t$) a pressão constante, e nas abcissas a temperatura (T). A análise da curva apresentada permite identificar diferentes regiões. Assim, por exemplo, o pico BCD representa um pico exotérmico, situação que traduz o aumento da temperatura da amostra relativamente à do material de referência, e está associado a um decréscimo da entalpia de uma fase ou de um sistema químico. Por exemplo, a cristalização, as reações de oxidação ou algumas reações de decomposição estão associadas a uma libertação de energia calorífica e produzem este género de picos. Neste caso em particular, o pico representa a cristalização do material polimérico. No respeitante ao segmento EFG, este ilustra um pico endotérmico que pode corresponder a transições de fase, reações de redução ou algumas reações de decomposição, correspondendo a uma absorção de energia calorífica. Nesta situação em particular, este representa a fusão do material polimérico. A variação total de entalpia atribuída a determinado pico, pode ser calculada com base na sua área (formada por exemplo, pelos segmentos BC, CD e DB, no caso do pico exotérmico BCD da Figura 5.5). Por outro lado, a zona A corresponde à transição vítrea do material e surge sempre acompanhada de uma variação da capacidade calorífica da amostra [163]. A temperatura de transição vítrea é usualmente determinada considerando a meia altura entre a linha de base da amostra extrapolada antes e após a transição.

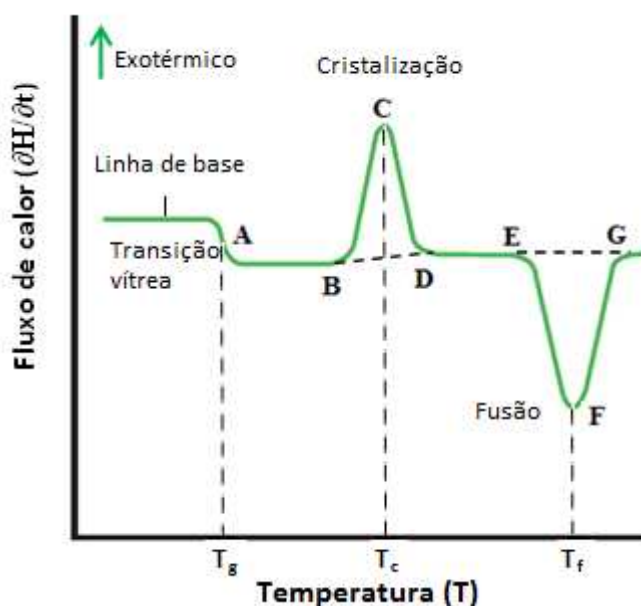


Figura 5.5: Curva DSC caraterística de um polímero semicristalino (adaptado de [164]).

Tendo como objetivo principal, o estudo da influência da temperatura e do tempo de exposição à temperatura de 190 °C na evolução do processo de degradação térmica das fibras de linho (em especial a determinação da temperatura à qual se inicia este mecanismo), foram realizados ensaios DSC aos tecidos *Satin* e *Hopsack*. Foram ainda efetuados ensaios à resina CBT[®] 160 e ao pCBT puro e reforçado com estes dois tecidos. Estes ensaios procuraram atingir os seguintes objetivos: (i) Análise do comportamento térmico característico da resina CBT[®] 160; (ii) Análise do comportamento térmico do pCBT produzido por DSC em condições similares às utilizadas no processo de fabrico por RTM; (iii) Análise do comportamento térmico do pCBT produzido por RTM para estudar a influência do processo de fabrico; (iv) Investigar a influência da taxa de aquecimento no processamento da resina CBT[®] 160 e nas propriedades do pCBT; (v) Investigar a influência da incorporação das fibras de linho nos processos de polimerização/cristalização do CBT em pCBT e (vi) Determinar a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade do pCBT produzido nas diferentes situações. As amostras de pCBT produzidas por RTM, foram retiradas das seguintes placas³⁰: (i) placa 2 (pCBT puro); (ii) placa 10 (pCBT reforçado com tecido *Hopsack*) e (iii) placa 14 (pCBT reforçado com tecido *Satin*). Salienta-se que o processo produtivo destas placas incluiu a secagem prévia da resina CBT[®] 160 e dos tecidos em fibra de linho à temperatura de 80 °C, durante 2 h e 24 h, respetivamente, e que o aquecimento da resina foi realizado no reservatório de fusão com o sistema de vedação incorporado. As condições específicas de processamento por RTM utilizadas na produção destas placas foram já apresentadas no subcapítulo 4.7.

Os ensaios experimentais foram efetuados com recurso ao equipamento DSC Q20 V24.2 (*TA Instruments*), apresentado na Figura 5.6 e que se encontra instalado no Laboratório de Polímeros do Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (INEGI). Este equipamento é complementado com um *software* de controlo do equipamento, que permite proceder à definição das condições e dos parâmetros de ensaio, bem como à aquisição dos resultados. No respeitante aos ciclos de aquecimento, estes decorreram sob atmosfera inerte de azoto (50ml/min) para prevenir a absorção de humidade e a degradação por oxidação das amostras. Em relação ao arrefecimento das amostras, este foi promovido por ar comprimido (50 ml/min) uma vez que o equipamento não dispõe de um sistema de arrefecimento criogénico com azoto líquido. A calibração da temperatura registada pelo equipamento e o sinal calorimétrico foi realizada com “índio”. Foram utilizados suportes de amostra (*pans*) e

³⁰ A identificação das placas produzidas por RTM foi efetuada no subcapítulo 4.7 (Tabela 4.5 e Tabela 4.6).

tampas (*lids*) *standards* de alumínio. A massa das amostras teve em consideração os valores recomendados, nomeadamente entre 5 e 20 mg [163], tendo sido assegurado que estes estavam em bom contacto térmico com a base do cadinho. Para a medição de massa foi utilizada a balança digital *TP214 Denver Instrument* (precisão 0.1 mg). O tratamento dos resultados foi efetuado com recurso ao *software* da *TA Instruments, Universal Analysis* versões 4.5A e 3.9A.



Figura 5.6: Equipamento DSC Q20, TA Instruments.

5.3.1. Caraterização do reforço: tecidos de linho *Satin* e *Hopsack*

Os ensaios DSC realizados aos tecidos foram estabelecidos de forma a simular o ciclo térmico a que as fibras são sujeitas durante o processamento por RTM, tendo sido efetuada a seguinte programação:

- 1º. Estabilização da temperatura inicial de ensaio (temperatura ambiente);
- 2º. Aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até à temperatura de 190 °C;
- 3º. Manutenção a essa temperatura durante 60 min;
- 4º. Aquecimento à taxa de 10 °C/min até à temperatura 400 °C;
- 5º. Arrefecimento até à temperatura ambiente.

Como já foi referido, e à semelhança do efetuado durante o processo de fabrico por RTM, as amostras analisadas foram submetidas a uma operação prévia de secagem durante 24h à temperatura de 80 °C. Nas figuras seguintes são apresentadas as curvas térmicas $Q-T$ ³¹ (Figura 5.7) e $Q-t$ ³² (Figura 5.8) obtidas para cada um dos tecidos ensaiados.

³¹ $Q-T$: Fluxo de calor por unidade de massa-temperatura.

³² $Q-t$: Fluxo de calor por unidade de massa-tempo.

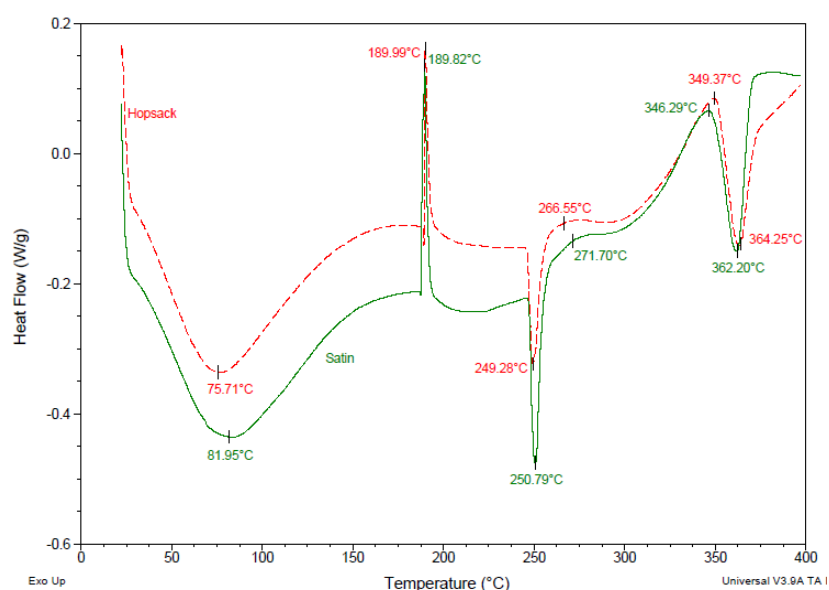


Figura 5.7: Termogramas Q-T dos tecidos Satin e Hopsack.

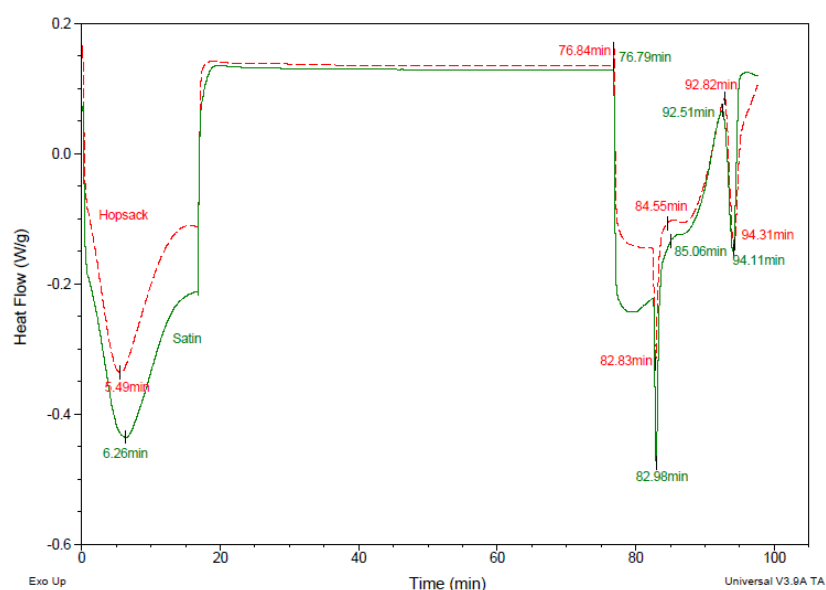


Figura 5.8: Termogramas Q-t dos tecidos Satin e Hopsack.

Tendo por base os termogramas Q-T anteriores, é possível observar, para ambos os tecidos, um pico exotérmico atípico próximo dos 190 °C. A análise conjunta com os termogramas Q-t permite constatar que a alteração “instantânea” no valor do fluxo de calor medido acontece apenas nos instantes de tempo em que ocorre a transição nas etapas do ciclo de ensaio, neste caso particular, quando é concluída a rampa de aquecimento aos 190 °C e se inicia o patamar isotérmico a esta temperatura e quando termina este patamar e é reiniciado o aquecimento das amostras até à temperatura de 400 °C (ver Figura 5.8). Assim, esta análise despoletou a suspeita de este pico atípico ser originado por uma interferência

eletrónica, que provocou a alteração no valor de fluxo de calor medido pelo equipamento. Com a finalidade de confirmar esta suspeição foi realizado um ensaio dinâmico a uma amostra de tecido *Hopsack*. Para o efeito, a amostra foi aquecida desde a temperatura ambiente até à temperatura de 400 °C com uma taxa de aquecimento constante e igual de 10 °C/min (a mesma dos ensaios anteriores). A análise do termograma Q-T obtido nestas condições (ver Figura 5.9.) permitiu confirmar a similaridade do comportamento térmico, mas com a ausência do pico exotérmico na gama de temperatura supramencionada. Neste contexto, foi possível concluir que o pico existente nos dois primeiros termogramas seria, de facto, de natureza puramente eletrónica não estando relacionado com qualquer tipo de reação de degradação nas fibras de linho.

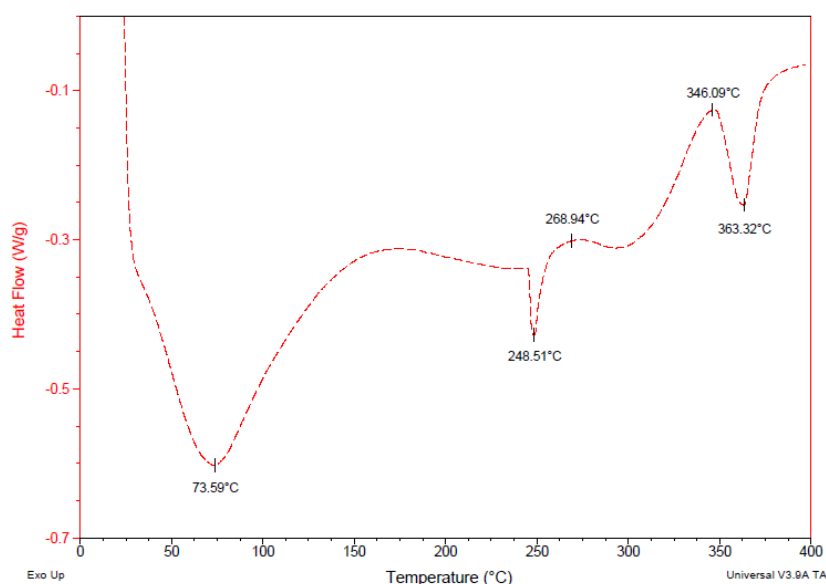


Figura 5.9: Termograma DSC (Q-T) do tecido *Hopsack* ensaiado em condições dinâmicas.

Pela análise conjunta dos termogramas obtidos, foi possível identificar três picos de natureza endotérmica e um de natureza exotérmica, caraterísticos da libertação de humidade e da degradação da lenhina, da celulose e da hemicelulose. O comportamento térmico das amostras de tecido *Satin* e *Hopsack* mostrou ser similar, o que era expectável dado que os fios utilizados para a sua tecelagem possuem caraterísticas similares (i.e. condições de cultivo e colheita das plantas, métodos de extração das fibras, técnica de fiação, fios com a mesma massa por unidade de comprimento, entre outras). Ainda da análise dos termogramas, e em particular no respeitante aos picos observados:

- O primeiro pico endotérmico, cujos valores de temperatura de pico variaram entre 73,59 °C e 81,95 °C, ao estar associado à libertação de água mostrou que a operação de pré-secagem efetuada não promove a sua remoção completa;
- O segundo pico endotérmico, situado próximo dos 250 °C para ambos os tecidos, é atribuído à decomposição da cadeia lateral propanoide da lenhina [165]. Uma justificação possível para a ausência deste pico na maioria dos termogramas DSC publicados por outros investigadores é o da sua sobreposição com o pico exotérmico característico da degradação da hemicelulose (ver Figura 2.30);
- O único pico exotérmico, com o valor da temperatura de pico a variar entre 266,55 °C e 271,70 °C, é atribuído à degradação da hemicelulose;
- O terceiro pico endotérmico, com o valor de temperatura de pico a variar entre 362,20 °C e 364,25 °C, é atribuído à degradação da celulose;
- A análise dos termogramas Q-t permitiu concluir que durante o patamar isotérmico (exposição durante 60 min à temperatura de 190 °C) não ocorre qualquer reação. Este facto sugere que as fibras de linho não sofrem degradação quando são submetidas ao ciclo térmico estabelecido para a produção por RTM dos compósitos desenvolvidos neste trabalho.

Na tabela seguinte são apresentadas as temperaturas de pico determinadas em cada um dos ensaios realizados, e que se mostraram similares, como seria expectável, às obtidas por outros investigadores (ver Tabela 2.6, Tabela 3.3 e Figura 3.11).

Tabela 5.1: Temperaturas características da degradação dos tecidos de linho adquiridos.

Amostra	Ciclo de ensaio	Temperaturas de pico [°C]			
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
4x4Hopsack	Dinâmico	73,59	248,51	268,94	363,72
	Similar ao de RTM	75,71	249,28	266,55	364,25
3H Satin	Similar ao de RTM	81,55	250,79	271,70	362,20

5.3.2. Caraterização da matriz: CBT[®]160 e pCBT

As amostras de resina CBT[®]160 foram submetidas a dois tipos de ensaio DSC. Nos primeiros pretendia-se conhecer o comportamento térmico da resina CBT[®]160, desde a temperatura ambiente até um valor de temperatura superior à de fusão do pCBT. Neste caso, o ciclo de ensaio contemplou unicamente o aquecimento da amostra a uma taxa de

aquecimento constante de 8 °C/min³³ até à temperatura de 250 °C, seguido de arrefecimento imediato até à temperatura de 25 °C (designada amostra 1 (CBT160) na Tabela 5.2). Os ensaios subsequentes contemplaram o estabelecimento de dois ciclos de aquecimento/arrefecimento e correspondem às amostras designadas por 2(CBT160) e 3(CBT160). O primeiro ciclo procurou replicar no DSC as condições de produção por RTM do pCBT, pelo que contemplou o aquecimento das amostras a uma taxa de 8 °C/min até à temperatura de 190 °C, a manutenção desta temperatura durante 30 min e o arrefecimento até temperatura de 25 °C. O segundo ciclo foi realizado com o objetivo de determinar as propriedades térmicas do pCBT formado no primeiro ciclo, pelo que envolveu o reaquecimento das amostras até à temperatura de 250 °C seguido de arrefecimento até à temperatura de 25 °C. Com o intuito de avaliar a influência da taxa de aquecimento nas propriedades do pCBT foram ainda realizados ensaios utilizando uma taxa de 10 °C/min (representado pela amostra com a designação 4(CBT160)). Por outro lado, a análise térmica do pCBT produzido por RTM incluiu apenas a programação de um ciclo de aquecimento/arrefecimento, similar ao segundo ciclo das amostras de pCBT produzidas por DSC em condições similares às de processamento por RTM. Este ciclo térmico foi realizado para o pCBT (amostra designada por 5(pCBT)) e para compósitos obtidos com os tecidos *Satin* e *Hopsack*, correspondentes às amostras 6(pCBT+S) e 7(pCBT+H), respetivamente. Na Tabela 5.2 são apresentados os parâmetros de ensaio adotados para as diferentes situações estudadas. Note-se que os valores de massa das amostras variaram entre 6,5 mg e 15,5 mg. Com o objetivo de determinar a temperatura de transição vítrea do pCBT que, segundo diversos investigadores ronda os 40 °C [58, 166, 167, 146, 73], foi estabelecida a temperatura de 25 °C para o início das etapas de aquecimento e para o final das etapas de arrefecimento.

³³ Valor médio, arredondado às unidades, das taxas de aquecimento determinadas na produção por RTM das placas produzidas para caraterização mecânica (no intervalo de temperatura compreendido entre 120 °C e 170 °C).

Tabela 5.2: Ciclos térmicos de ensaio - CBT[®]160 e pCBT puro e reforçado.

Amostra	1º Aquecimento				1º Arrefecimento		2º Aquecimento		2º Arrefecimento	
	T _{inicial}	$\partial T/\partial t$	T _{final}	t ³⁴	$\partial T/\partial t$	T _{final}	$\partial T/\partial t$	T _{final}	$\partial T/\partial t$	T _{final}
	[°C]	[°C/min]	[°C]	[min]	[°C/min]	[°C]	[°C/min]	[°C]	[°C/min]	[°C]
1 (CBT160)	25	8	250	-	N.C. ³⁵	25	-	-	-	-
2 (CBT160)	25	8	190	30	N.C.	25	8	250	N.C.	25
3 (CBT160)	25	8	190	30	N.C.	25	8	250	N.C.	25
4 (CBT160)	25	10	190	30	N.C.	25	10	250	N.C.	25
5 (pCBT)	-	-	-	-	-	-	8	250	N.C.	25
6 (pCBT+S)	-	-	-	-	-	-	8	250	N.C.	25
7 (pCBT+H)	-	-	-	-	-	-	8	250	N.C.	25

Na Figura 5.10 são representados graficamente os ciclos térmicos de ensaio estabelecidos para polimerizar e cristalizar isotermicamente no DSC as amostras de CBT[®]160 em condições similares às de processamento por RTM e para o pCBT previamente produzido por RTM.

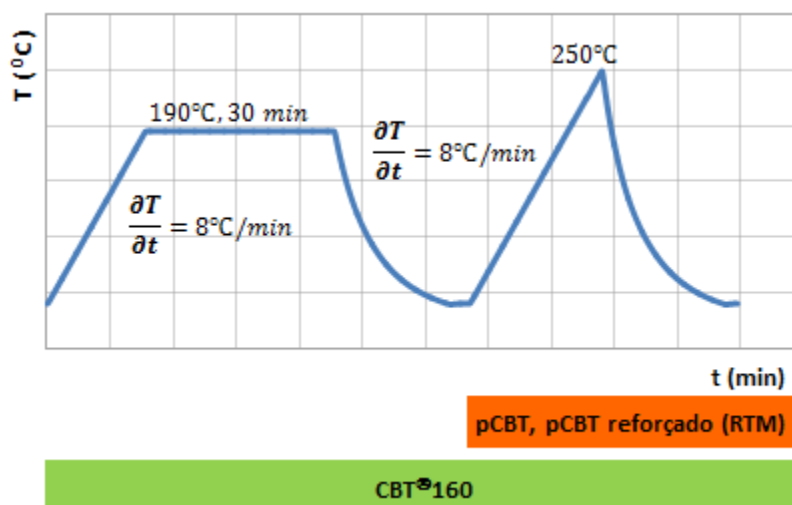


Figura 5.10: Ciclo térmico dos ensaios DSC: CBT[®]160, pCBT e pCBT reforçado.

Genericamente, a análise dos termogramas DSC, com recurso ao *software* da TA Instruments, permite determinar para os materiais estudados as seguintes propriedades:

- Resina CBT[®]160: Intervalo de fusão, temperaturas de fusão dos oligómeros constituintes da resina CBT[®]160 (T_{f1} , T_{f2} e T_{f3}) e respetiva entalpia de fusão (ΔH_f);

³⁴ Tempo de permanência à temperatura de processamento (190°C).

³⁵ N.C.: Não Controlada.

- Polímero pCBT: Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (χ_c).

A temperatura de fusão da mistura de oligómeros foi considerada como sendo a associada ao maior pico de fusão ($T_f = T_{f2}$). O método selecionado para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) foi o da determinação da meia altura entre a linha base da amostra extrapolada antes e após a transição. Para cálculo do grau de cristalinidade (χ_c) do pCBT foi utilizada a seguinte expressão [15]:

$$\chi_c = \frac{\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100}{\text{wt \% pCBT}} \times 100$$

Equação 3

em que:

ΔH_f = Entalpia de fusão determinada por DSC;

ΔH_f^0 = Entalpia de fusão de uma amostra de PBT 100% cristalina;

wt% pCBT = Percentagem mássica de polímero no compósito.

Os valores encontrados na literatura para ΔH_f^0 são de 142 J/g e 134 J/g, para as fases α e β , respetivamente, do PBT 100% cristalino. Dado que a fase β é usualmente obtida apenas por estiragem (na obtenção de filamentos), a cristalinidade do pCBT foi calculada assumindo que este é constituído unicamente por fase α [142, 67, 18, 17, 34]. Ao nível da percentagem mássica do pCBT nos compósitos, considerou-se o valor médio previamente determinado para as placas produzidas por RTM, o que requereu um cuidado acrescido na preparação das amostras reforçadas e que, por este motivo, se trata de um valor aproximado. É importante salientar que este parâmetro não foi determinado por análise termogravimétrica (TGA³⁶), uma vez que a decomposição térmica das fibras de linho se sobrepõe à do pCBT. Esta afirmação apoia-se no trabalho realizado por Tobias *et al.* (2011) [39], no qual os autores concluíram, através da realização de ensaios TGA, que a temperatura de início de degradação do pCBT se situa próximo dos 372 °C (temperatura correspondente a uma perda de massa de 5%) e que aos 600 °C ainda permanece cerca de 2.2% de resíduo. O primeiro valor é, de facto, bastante próximo do determinado para a temperatura de degradação da componente celulósica das fibras de linho utilizadas neste trabalho (de aproximadamente 360 °C).

³⁶ TGA: do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*.

Na Figura 5.11 é apresentado o termograma Q-T referente à amostra 1 (CBT160), ensaiada com uma taxa de aquecimento constante de 8°C/min desde a temperatura de 25 °C até à temperatura de 250 °C.

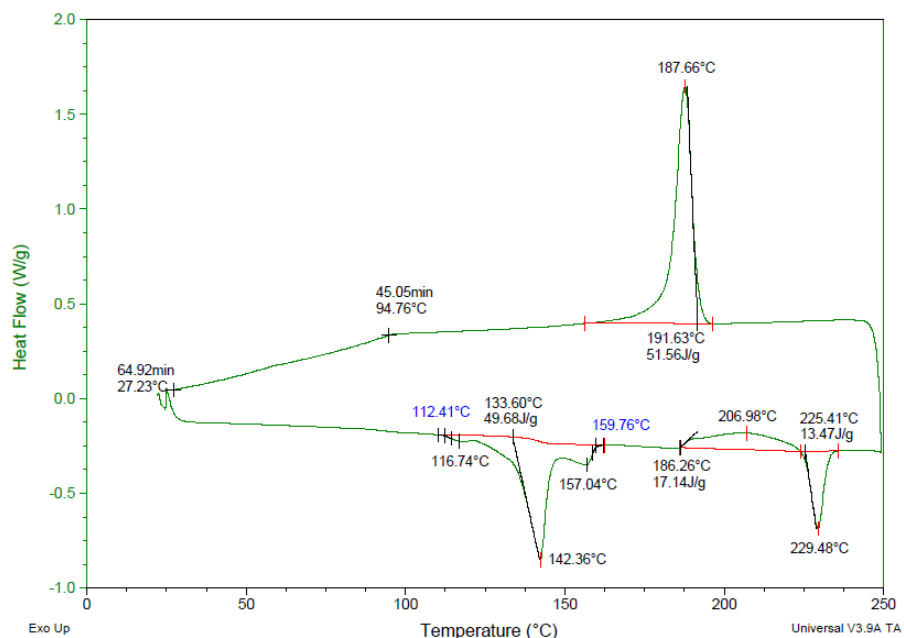


Figura 5.11: Termograma DSC da amostra 1(CBT160): Comportamento térmico caraterístico da resina CBT e do pCBT resultante.

Genericamente, este termograma é similar aos obtidos por outros investigadores, nomeadamente aos publicados por Parton (2006) [18] para o sistema bicomponente constituído pela resina CBT misturada com 0,33 wt% de catalisador Fascat[®]4101 (termograma apresentado na Figura 3.6) e por Chen *et al.* (2012) [5] para o sistema monocomponente utilizado neste trabalho. Em particular, salienta-se o intervalo de temperatura compreendido entre aproximadamente 112 °C e 160 °C, para o qual se observa uma reação endotérmica que corresponde à fusão da resina CBT[®]160. Esta é constituída por três picos de fusão, dois pequenos (com as respetivas temperaturas de pico situadas em $T_{f1}=116,74$ °C e $T_{f3}=157,04$ °C) e um de grande dimensão ($T_{f2}=142,36$ °C). Estes valores de temperatura de pico estão coerentes com os apresentados em publicações anteriores [62, 166, 16, 64, 18, 15, 60], sendo atribuídos à existência de oligómeros com tamanhos diferentes na formulação da resina. O pico exotérmico largo e pouco pronunciado situado nos 206,98 °C é atribuído à reação de cristalização a frio do pCBT produzido. É importante notar que esta reação ocorre em simultâneo com a reação de polimerização atérmica, uma vez que esta é apenas dirigida por variações de entropia. O baixo valor de entalpia associado a este pico ($\Delta H_c = 17,14$ J/g) é justificado, segundo Ishak *et al.* (2007) [16], pelo facto de a cristalização a frio ser dificultada

quando o processamento é realizado em condições não isotérmicas e com taxas de aquecimento relativamente elevadas. Do exposto, é possível concluir que a natureza dinâmica do ensaio e a taxa de aquecimento utilizada (8 °C/min) não proporcionaram o tempo necessário para que os cristais formados e em crescimento se desenvolvessem por completo até ser atingida a fusão do pCBT produzido. Esta última (manifestada pelo pico endotérmico que surge após o pico de cristalização a frio) tem início aos 224,91 °C e termina aos 233,83 °C, com a temperatura de pico situada nos 229,48 °C. Estes valores de temperatura vão igualmente ao encontro dos valores reportados por outros investigadores [65, 18, 166, 16, 62, 39]. Contudo, como seria de esperar, no que se refere ao valor da entalpia de fusão ($\Delta H_f = 13,47$ J/g) este é significativamente inferior aos apresentados nas publicações anteriormente citadas. Este facto é justificado pela reduzida quantidade de fração cristalina formada durante a reação de cristalização a frio. Neste contexto, os valores determinados para as entalpias de cristalização a frio e de fusão do pCBT são similares aos obtidos por Kocsis *et al.* (2007) [73], que caraterizaram termicamente o sistema monocomponente XB3-CA4, desde a temperatura de 0°C até à temperatura de 260 °C, com uma taxa de aquecimento constante de 5 °C/min. Em relação ao ensaio apresentado na Figura 5.11, durante a etapa subsequente de arrefecimento, o pCBT começou a cristalizar aos 196,57 °C, atingiu a temperatura de pico de cristalização aos 187,66 °C e terminou a formação dos cristais aos 156,39 °C. No entanto, os resultados obtidos não permitiram a determinação da temperatura de transição vítrea do pCBT, de acordo com o método descrito anteriormente, dado que a transição teve início aos 94,76 °C mas o seu final não é visualizado no termograma. Assim, é possível concluir que o cálculo deste parâmetro requer o arrefecimento do material até valores de temperatura inferiores aos permitidos pelo equipamento disponível, estimando-se ser necessário arrefecer as amostras pelo menos até à temperatura de 0°C [58, 167, 73]. É importante destacar que apesar de ter sido definida a temperatura de 25 °C para o início e final de cada ensaio esta não foi atingida, porque requer um tempo de arrefecimento excessivamente elevado. Conforme foi mencionado anteriormente, o equipamento não dispõe de um sistema de arrefecimento controlado, pelo que não permite efetuar o arrefecimento das amostras para valores de temperaturas inferiores à do laboratório. Esta situação verificou-se para a totalidade dos ensaios realizados.

Nas figuras seguintes são comparados os termogramas das amostras 2(CBT160) e 3(CBT160), ensaiadas em condições similares às de processamento por RTM. A diferença reside no facto da amostra 2(CBT160) não ter sido submetida previamente à operação de

secagem. Na Figura 5.12 apresentam-se os resultados referentes ao primeiro ciclo de aquecimento/arrefecimento e na Figura 5.13 os respeitantes ao segundo ciclo. A análise destes termogramas permitiu concluir que, contrariamente ao esperado, a ausência da operação de secagem não introduz alterações significativas no comportamento térmico da resina CBT[®] 160 nem no pCBT produzido.

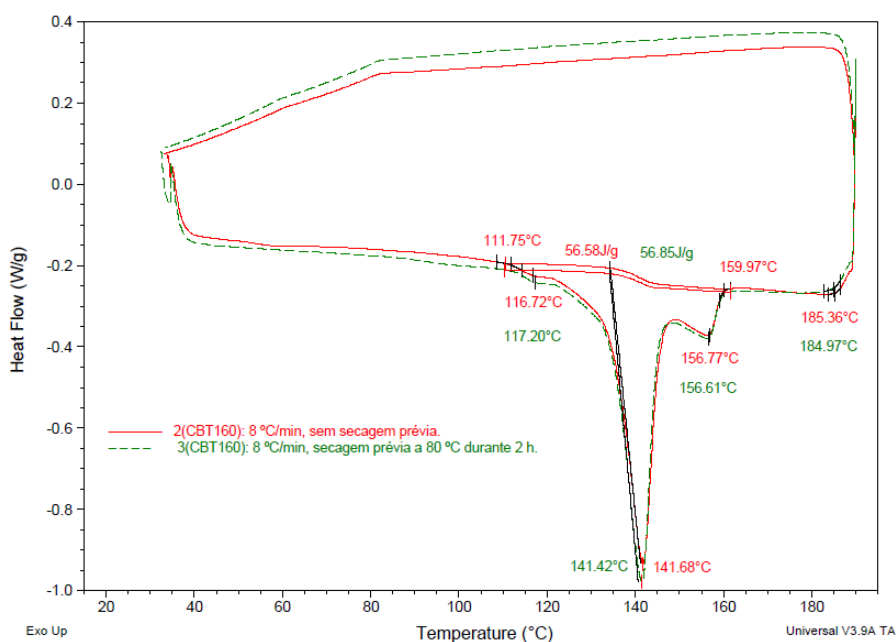


Figura 5.12: Termograma DSC das amostras 2 (CBT160) e 3 (CBT160) no primeiro ciclo de aquecimento/arrefecimento.

Tendo por base a análise da Figura 5.12, os resultados permitiram confirmar: (i) o intervalo de fusão da resina CBT[®] 160, entre aproximadamente 112 °C e 160 °C; (ii) as temperaturas de pico características da fusão dos diferentes oligómeros, de aproximadamente 117 °C, 142 °C e 157 °C e (iii) a temperatura de início da cristalização a frio a aproximadamente 185 °C. O valor calculado para a entalpia de fusão da mistura de oligómeros foi de aproximadamente 57 J/g para ambas as amostras.

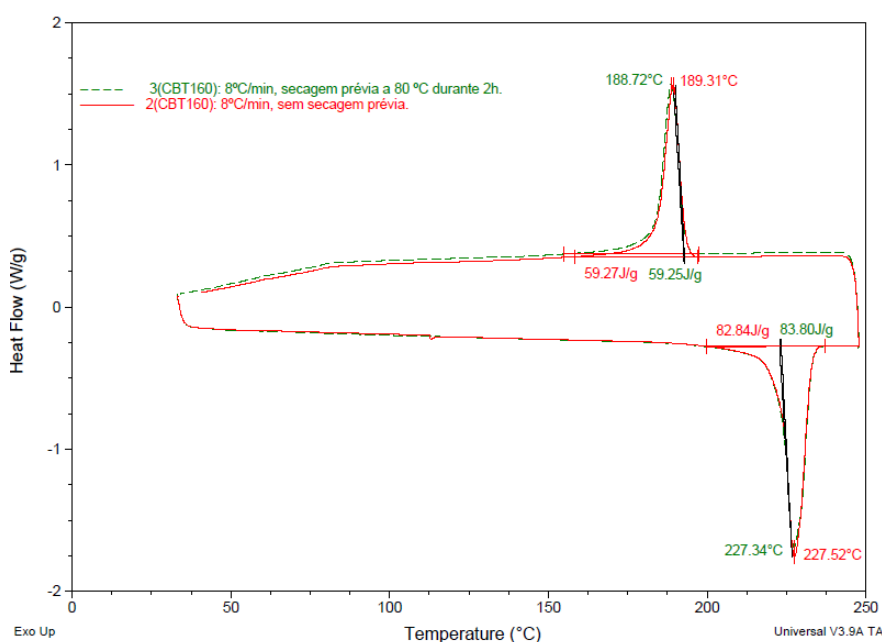


Figura 5.13: Termograma DSC das amostras 2(CBT160) e 3(CBT160) no segundo ciclo de aquecimento/arrefecimento.

No reaquecimento das amostras, correspondente à Figura 5.13, observa-se a ausência de qualquer pico endotérmico na gama de temperatura de fusão da resina CBT[®]160, sugerindo a sua conversão completa em pCBT no decorrer do primeiro ciclo de aquecimento [39]. O processamento isotérmico à temperatura de 190 °C durante 30 min conduziu à obtenção de um pCBT com uma temperatura de fusão única ($T_f \cong 227$ °C), o que é indicativo da presença de apenas um tipo de cristal no pCBT cristalizado no primeiro ciclo [58, 73]. Este valor é muito similar ao obtido para a amostra 1 (CBT[®]160) ($T_f \cong 229$ °C), ensaiada à taxa constante de 8 °C/min até à temperatura de 250 °C. Por outro lado, o valor de entalpia de fusão ($\Delta H_f \cong 83$ J/g) é significativamente superior ao determinado para a amostra 1 (CBT[®]160). Esta diferença está relacionada com o tempo de permanência à temperatura de 190 °C (no primeiro ciclo de aquecimento), que proporciona a obtenção de um elevado grau de cristalização do material para as amostras 2(CBT160) e 3(CBT160). De notar que o valor determinado para a entalpia de fusão é ligeiramente superior ao encontrado na bibliografia consultada, sendo que segundo Brunelle *et al.* (1998) [60] a entalpia de fusão do pCBT situa-se usualmente entre 60 e 80 J/g. No arrefecimento observa-se que a cristalização ocorre aproximadamente aos 189 °C, com um valor de entalpia de aproximadamente 59 J/g (similar à entalpia de fusão da resina CBT[®]160).

A análise térmica comparativa das amostras 3(CBT160) e 4(CBT160) permite estudar a influência da taxa de aquecimento durante o processamento, nas propriedades da resina CBT[®]160 e do pCBT assim formado. Na Figura 5.14 são apresentados os termogramas correspondentes ao primeiro ciclo térmico e na Figura 5.15 os respeitantes ao segundo. A análise dos termogramas referentes ao primeiro ciclo de aquecimento/arrefecimento permite confirmar a uniformidade no intervalo de fusão e nas temperaturas de pico da resina. Contudo existe uma diminuição da entalpia de fusão de 56,85 J/g para 49,07 J/g, com o aumento da taxa de aquecimento de 8°C/min para 10°C/min.

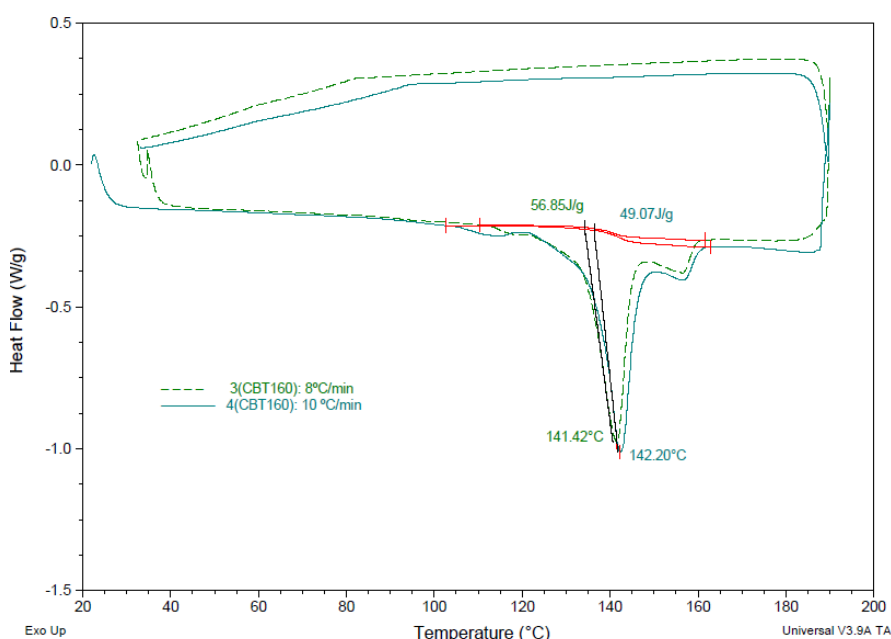


Figura 5.14: Termogramas DSC das amostras 3(CBT160) e 4(CBT160) no primeiro ciclo de arrefecimento/aquecimento.

No segundo ciclo de aquecimento, apresentado na Figura 5.15, os valores de temperatura de fusão do pCBT mostraram-se aproximadamente iguais, 227,34 °C e 228,13 °C para o pCBT produzido com as taxas de aquecimento de 8 °C/min e 10 °C/min, respetivamente. A evolução dos valores de entalpia de fusão segue a tendência observada no primeiro ciclo, ou seja, estes diminuem com o aumento da taxa de aquecimento, conduzindo assim a um menor grau de cristalinidade na amostra ensaiada a 10 °C/min. Esta diferença pode ser justificada pelo facto de taxas de aquecimento mais baixas favorecerem a cristalização e, por conseguinte, conduzirem a um pCBT com um maior grau de cristalinidade [145, 140]. No arrefecimento, as duas amostras de pCBT cristalizaram sensivelmente à mesma temperatura, 187,19 °C e 188,72 °C para as amostras 4(CBT160) e 3(CBT160), respetivamente. Os valores da entalpia de

cristalização foram de 50,18 J/g para a amostra 4(CBT160) e 59,25 J/g para a 3(CBT160), pelo que seguem a mesma tendência observada para a entalpia de fusão do pCBT aproximando-se, novamente, dos valores determinados para a entalpia de fusão da resina CBT[®] 160.

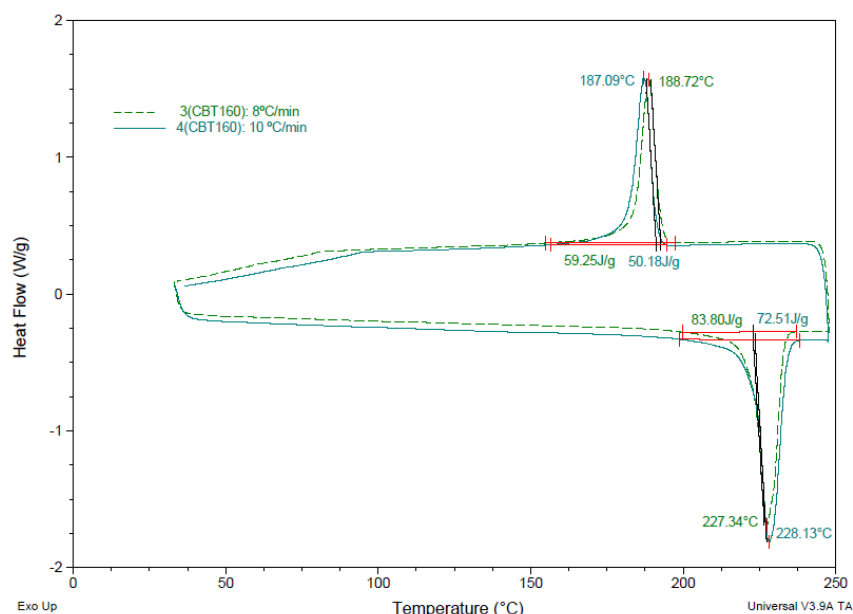


Figura 5.15: Termogramas DSC das amostras 3 (CBT160) e 4 (CBT160) no segundo ciclo de arrefecimento/aquecimento.

Para avaliar a influência do processo de fabrico comparou-se o termograma do pCBT produzido por RTM (amostra 5(pCBT)) com o termograma do pCBT produzido por DSC em condições similares (segundo ciclo da amostra 3(CBT160)). Os dois termogramas são apresentados na Figura 5.16.

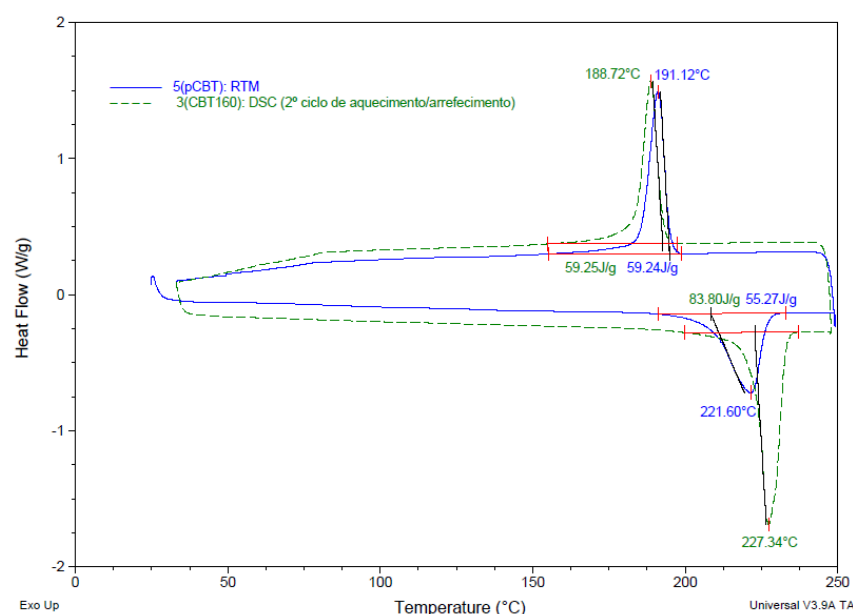


Figura 5.16: Termogramas DSC das amostras 3 (CBT160) e 5 (pCBT) no segundo ciclo de aquecimento/arrefecimento.

Com base na Figura 5.16, é possível constatar que o pCBT processado por RTM possui valores de temperatura e de entalpia de fusão inferiores ($T_f=221,60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H_f=54,71\text{ J/g}$, respetivamente) aos do pCBT obtido por DSC. Os fatores que poderão ter contribuído para o decréscimo da temperatura de fusão são a obtenção de um pCBT com menor peso molecular³⁷, a dimensão mais reduzida dos cristais formados durante a cristalização a frio e a presença de impurezas. Por outro lado, a redução da entalpia de fusão é indicadora da presença de cristais mais pequenos e de um menor grau de cristalinidade do pCBT produzido por RTM. Esta diferença nos resultados pode ser justificada pelo facto do pCBT obtido por DSC ser produzido em condições bem-controladas enquanto o processado por RTM, com recurso ao equipamento laboratorial desenvolvido, ter sido produzido com uma menor precisão de controlo das condições de processamento. De facto, o pCBT processado por RTM incluiu: (i) o aquecimento da resina até à temperatura de aproximadamente $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ no interior do reservatório de fusão (que não consegue proporcionar o aquecimento com uma taxa constante, no intervalo de temperatura varrido, nem a uniformidade de temperatura em todo o volume da resina, motivo pelo qual se recorreu à agitação mecânica); (ii) a transferência da resina fundida do reservatório de fusão³⁸ para o molde³⁹, por intermédio de azoto pressurizado aquecido e de tubagens aquecidas e (iii) a polimerização e a cristalização no molde à temperatura de $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. Esta sequência de etapas influenciou a cinética das reações de polimerização e de cristalização a frio e, consequentemente, as propriedades do pCBT produzido. No respeitante ao arrefecimento, a cristalização das duas amostras ocorreu para valores de temperatura muito próximos ($188,72\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $191,12\text{ }^{\circ}\text{C}$, para o pCBT produzido por RTM e por DSC, respetivamente) e para valores de entalpia praticamente iguais ($\cong 59\text{ J/g}$).

Na Figura 5.17 são apresentados os termogramas das amostras de pCBT produzido por RTM, puro e reforçado com os dois tipos de tecido, tendo como principal objetivo avaliar a influência das fibras de reforço e do tipo de tecido nas propriedades do pCBT.

³⁷ De acordo com a ficha técnica da resina o peso molecular do pCBT é superior a $100\,000\text{ g/mol}$.

³⁸ Conforme mencionado no capítulo 4 não foi possível assegurar a manutenção da temperatura da resina no interior do reservatório nos $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ no decorrer de todo o processo de injeção, tendo-se verificado um aumento da mesma à medida que esta fase decorria.

³⁹ Estabilizado na temperatura de $190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

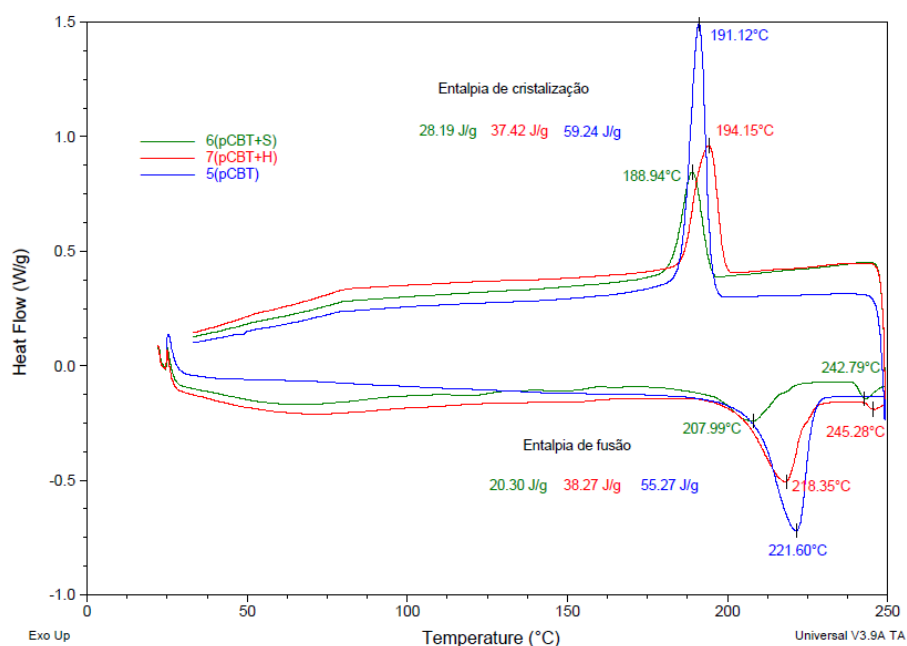


Figura 5.17: Termograma DSC das amostras 5 (pCBT), 6 (pCBT+S) e 7 (pCBT+H).

Neste sentido, e pela análise comparativa dos três termogramas, é possível concluir que:

- As amostras reforçadas absorveram humidade no período compreendido entre a sua produção por RTM e o ensaio DSC. Esta conclusão é fundamentada pelo aparecimento de um ligeiro pico endotérmico na gama de temperatura característica da libertação de humidade e que não surge no termograma do pCBT puro. Dado não se ter procedido à secagem prévia de nenhuma das três amostras ensaiadas, conclui-se que a absorção de humidade está diretamente relacionada com a natureza hidrófila das fibras. Adicionalmente, é possível ainda concluir que a absorção de humidade poderá ter sido facilitada pela presença de microfissuras nas placas compósitas, em conjunto com a possível fraca adesão interfacial entre o pCBT e as fibras de linho;
- A incorporação das fibras de linho, independentemente do tipo de tecido utilizado, conduziu a um decréscimo da temperatura de fusão e das entalpias de fusão e de cristalização do pCBT. Esta conclusão já foi reportada por outros investigadores, que referem que a adição de cargas pode influenciar as reações de polimerização e de cristalização [67, 73, 166, 18, 39]. No que se refere à sua influência na reação de polimerização, a presença das fibras de linho poderá ter dificultado a difusão dos oligómeros, conduzindo a uma polimerização mais lenta e a uma redução do grau de conversão da resina CBT[®]160 e por conseguinte do peso molecular do pCBT produzido [67]. Por outro lado, as fibras ao dificultarem a mobilidade das cadeias poliméricas restringem o crescimento dos cristais. O alargamento dos picos de fusão do pCBT

reforçado em relação ao puro é, segundo Baets *et al.* (2010) [67] e Parton (2006) [18], indicador de um índice de polidispersidade superior (i.e. de uma distribuição do peso molecular mais ampla) e de uma menor perfeição dos cristais formados durante a cristalização a frio. De referir, que o tratamento aplicado às fibras de linho para a realização da operação de tecelagem, o padrão dos tecidos e a possível humidade residual presente nos mesmos são outros dos parâmetros que podem ter contribuído para os resultados obtidos;

- A redução dos valores da temperatura de fusão e do grau de cristalinidade foi mais significativa nos compósitos reforçados com o tecido *Satin*, possivelmente devido ao padrão “mais apertado” deste tecido. Os valores calculados para o grau de cristalinidade foram de 38,92%, 20,72% e 37,96%, para o pCBT puro e reforçado com os tecidos *Satin* e *Hopsack*, respetivamente;
- A incorporação das fibras de linho conduziu ao aparecimento de um segundo pico endotérmico para ambas as amostras reforçadas. A temperatura medida nos picos foi de 242,79 °C e 245,28 °C para o pCBT reforçado com tecido *Satin* e para o pCBT reforçado com tecido *Hopsack*, respetivamente. Os valores de entalpia associados a este pico são pouco significativos (inferiores a 2,5 J/g), sendo inferiores para a amostra reforçada com tecido *Hopsack*. A análise dos termogramas DSC dos tecidos permite ainda concluir que estes picos correspondem à degradação da lenhina (ver Figura 5.7);
- A análise mais detalhada do termograma do pCBT reforçado com o tecido *Satin* (ver Figura 5.18) permite observar dois picos endotérmicos muito pequenos (com temperaturas de pico situadas em 122,03 °C e 152,20 °C) localizados na gama de temperatura característica da fusão da resina CBT[®]160. Este comportamento não foi evidenciado nos termogramas do pCBT puro nem do pCBT reforçado com tecido *Hopsack*. Neste contexto, estas reações endotérmicas poderão indicar a obtenção de um menor grau de conversão da resina CBT[®]160 em pCBT durante o processamento por RTM, conduzindo à presença de uma quantidade de oligómeros superior à de equilíbrio, usualmente situada entre 1 e 3% (percentagem mássica). Esta quantidade de equilíbrio está também presente no PBT produzido pelas técnicas tradicionais de processamento [2, 142, 28, 60]. A justificação para este facto já foi apresentada anteriormente, quando se analisou a influência das fibras de reforço na redução dos

valores da temperatura de fusão, da entalpia de fusão e da temperatura de cristalização do pCBT reforçado em relação ao pCBT puro.

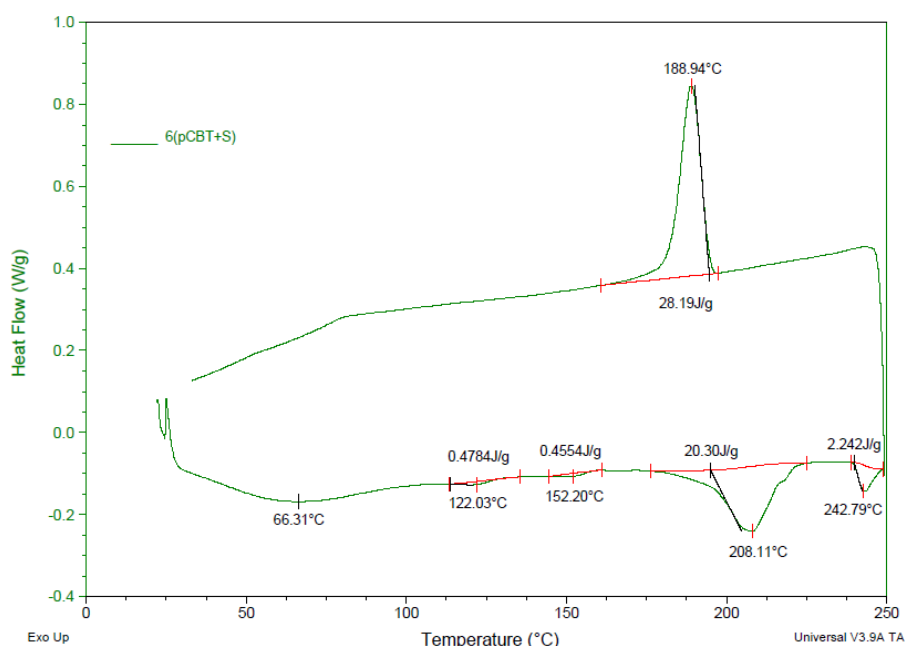


Figura 5.18: Termograma DSC da amostra 6(pCBT+S).

Neste contexto, apresentam-se na Figura 5.19 os resultados publicados por Steeg *et al.* (2009) [64] referentes à conversão, em função do tempo, da resina CBT[®]160 em pCBT. Estes resultados foram obtidos através da realização de duzentos ensaios de cromatografia de permeação em gel (GPC⁴⁰), onde se proporcionou a polimerização isotérmica da resina CBT[®]160, sem adição de qualquer carga, a temperaturas compreendidas entre 130 °C e 240 °C. A análise da figura permite concluir que, em condições bem-controladas e sem presença de cargas, a polimerização do CBT[®]160 a 190 °C durante 30 min (temperatura e tempo de polimerização utilizados neste trabalho) pode originar, efetivamente, um grau de conversão situado no intervalo compreendido entre os 97 e os 99% (correspondente à presença de 1 a 3% de oligómeros).

⁴⁰ Do inglês Gel Permeation Chromatography.

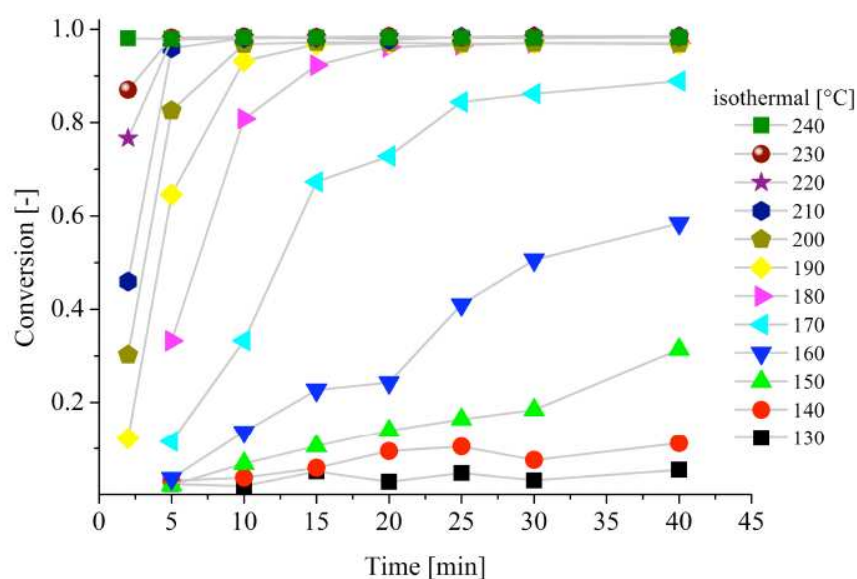


Figura 5.19: Grau de conversão em função do tempo para a resina CBT®160 polimerizada em condições isotérmicas (Steeg et al. (2009) [64]).

A Tabela 5.3 apresenta as temperaturas características da fusão dos diferentes oligômeros constituintes da resina CBT®160 e a Tabela 5.4 as propriedades físicas, determinadas com base nos ensaios realizados.

Tabela 5.3: Temperaturas de fusão dos diferentes oligômeros constituintes da resina CBT®160.

Amostra	$\partial T / \partial t$ [°C/min]	T _{f1} [°C]	T _{f2} [°C]	T _{f3} [°C]
1(CBT160)	8	116,74	142,36	157,04
2(CBT160)	8	116,72	141,68	156,77
3(CBT160)	8	117,20	141,42	156,61
4(CBT160)	10	112,59	142,20	156,99

Tabela 5.4 Propriedades físicas da resina CBT[®]160 e do pCBT.

Amostra	1º Aquecimento			2º Aquecimento			2º Arrefecimento	
	$\frac{\partial T}{\partial t}$ [°C/min]	T _f ⁴¹ [°C]	ΔH _f [J/g]	T _f [°C]	ΔH _f [J/g]	χ _c [%]	T _c [°C]	ΔH _c [J/g]
2(CBT160)	8	141,68	56,58	227,52	82,84	58,34	189,31	59,27
3(CBT160)	8	141,42	56,85	227,34	83,80	59,01	188,72	59,25
4(CBT160)	10	142,20	49,07	228,13	72,51	51,06	187,09	50,18
5(pCBT)	8	-	-	221,60	55,27	38,92	191,12	59,24
6(pCBT+S)	8	-	-	208,11	20,30	20,72 ⁴²	188,94	28,19
7(pCBT+H)	8	-	-	218,35	38,27	37,96 ⁴³	194,15	37,42

A comparação dos resultados obtidos neste estudo com os referenciados na bibliografia consultada (ver Tabela 3.2) permite constatar que o grau de cristalinidade do pCBT obtido por DSC é superior ao determinado por outros investigadores. Os valores apresentados na Tabela 3.2 encontram-se compreendidos entre 34% e 47%, independentemente do pCBT ter sido produzido por DSC ou por processos de fabrico como a moldação por RTM ou a moldação por compressão. Os valores obtidos neste estudo são indicativos da maior fragilidade do pCBT produzido e sugerem que o lote de resina adquirido pode ter tido alguma influência. Relativamente à temperatura de fusão do pCBT, esta é similar à encontrada na bibliografia consultada.

Destaca-se ainda que o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão do pCBT produzido por RTM são inferiores ao do pCBT produzido por DSC e aos publicados por Parton (2006) [18] e por Baets *et al.* (2008) [127, 15], que produziram o polímero em condições similares às deste trabalho. Contudo, estes autores utilizaram um sistema bicomponente, ou seja, apenas efetuaram a mistura da resina CBT com o catalisador nos instantes anteriores à injeção, e utilizaram equipamentos que permitiram o processamento em condições bem-controladas (nomeadamente, um forno a vácuo para efetuar a secagem prévia da resina e um reator para promover o seu aquecimento até à temperatura de processamento). A comparação dos resultados obtidos com os descritos por esses autores, evidencia o menor

⁴¹ Considerada como sendo a temperatura de pico máxima (T_f=T_{f2}).

⁴² Valor calculado considerando wt% = 69%.

⁴³ Valor calculado considerando wt% = 71%.

grau de cristalinidade do pCBT produzido neste estudo por RTM (muito próximo do grau de cristalinidade característico do PBT produzido pela via tradicional ($\cong 35\%$)). Este resultado sugere a obtenção de um polímero menos frágil que o produzido por esses investigadores. Todavia, a menor temperatura de fusão observada poderá ser um indicador da obtenção de pCBT com menor peso molecular, situação que contribui para o aumento da fragilidade do pCBT e para o decréscimo das suas propriedades mecânicas [144].

5.4. Microscopia ótica

Os materiais produzidos foram submetidos a microscópica ótica para observação da sua superfície. Para o efeito utilizou-se um microscópio *Zeiss*, modelo *Axiotech 100 H*, instalado no laboratório de Mecânica e Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu. Através de uma câmara (*Sony Hi Resolution CCD-IRIS colour video camera*, modelo SSC-C370P) montada no microscópio e ligada a um computador foram capturadas imagens com recurso ao programa PC-TVFM. As condições de luminosidade e de posicionamento foram variadas e utilizaram-se ampliações de 5 e 10x, de forma a serem analisadas algumas placas de pCBT puro e de pCBT reforçado com os tecidos de linho 3H *Satin* e 4x4 *Hopsack* e com tecido de fibra de vidro. Com o auxílio do programa de processamento e análise de imagem, *UTHSCSA Image Tool*, e após operação de calibração, efetuaram-se algumas medições.

Nas Figura 5.20 e Figura 5.21 são apresentadas algumas das micrografias adquiridas, e que permitiram: (i) analisar as microfissuras presentes na superfície das placas reforçadas; (ii) confirmar a ausência de microfissuras nas placas sem reforço e (iii) identificar a presença de poros superficiais em algumas das placas. Foram analisadas amostras retiradas de placas produzidas com e sem sistema de vedação incorporado e com e sem secagem prévia da resina CBT e dos tecidos de reforço. Foi ainda possível detetar diferenças na rugosidade superficial das diferentes amostras, estando esta relacionada com o tipo de revestimento do molde. De salientar que, no decorrer do processo produtivo se verificou a degradação do revestimento aplicado inicialmente (*Flucoat 108*), tendo havido a necessidade de o reaplicar. Com o objetivo de prolongar a vida do revestimento, a empresa Flupol sugeriu a aplicação de outro tipo de revestimento, mais resistente à temperatura (*Flucoat X34*), e que consiste numa mistura dos polímeros politetrafluoretileno (PTFE) e perfluoroalcóxico (PFA). Este segundo revestimento originou, contudo, uma rugosidade mais elevada nas placas produzidas

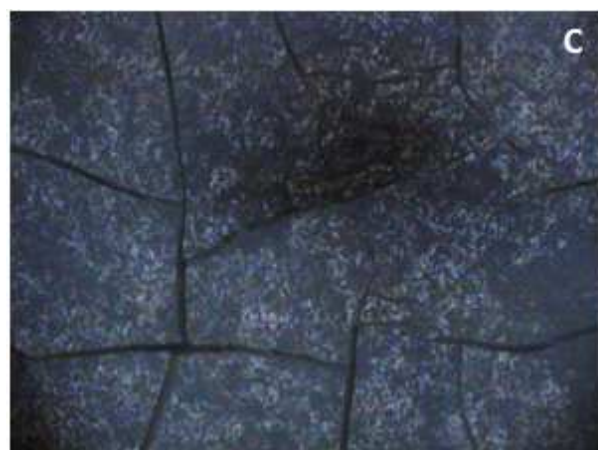
(micrografias A, B, D e E da Figura 5.20) e que só foi perceptível quando se efetuou a observação microscópica.



pCBT + fibra de vidro (2h 80 °C+2h 80 °C).



*pCBT + Hopsack, **placa 10** (2h 80 °C + 24h 80 °C).*



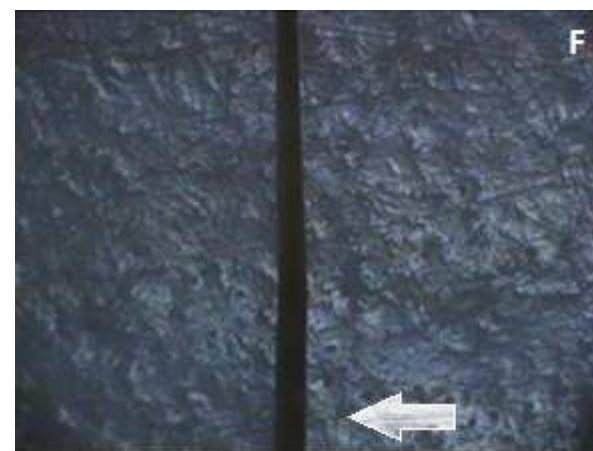
*pCBT + Satin, **placa 14** (2h 80 °C + 24h 80 °C).*



*pCBT, **placa 2** (2h 80 °C).*

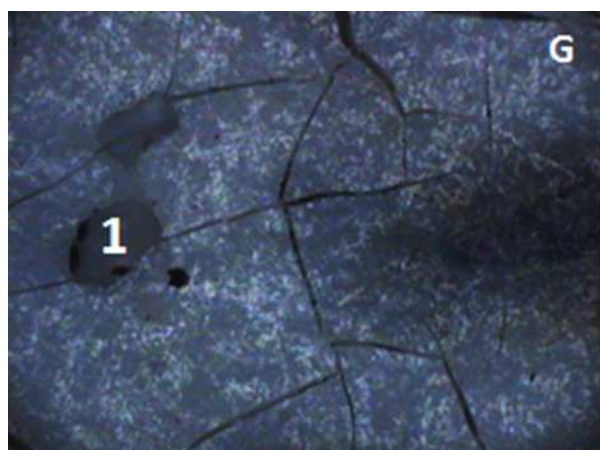


*pCBT, **placa 2** (2h 80 °C) - fissura na ligação
placa-gito.*



*pCBT+fibra de vidro (2h 80 °C+2h 80 °C) - fissura
na ligação placa-gito.*

Figura 5.20: Micrografias óticas (A, B, C, D, E e F) ilustrativas da fissuração das placas produzidas com sistema de vedação incorporado e com secagem prévia das matérias-primas.



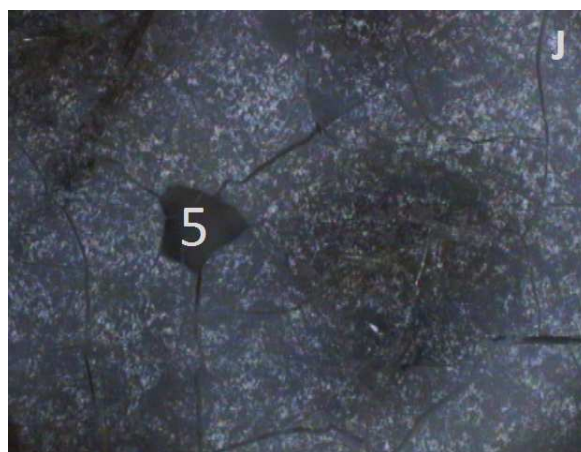
*pCBT+Satin, **placa 11** (CBT 2h 80 °C), com sistema de vedação.*



pCBT+Hopsack, sem secagem, sem sistema de vedação.



*pCBT+Hopsack, **placa 7** (CBT 2h 80 °C), sem sistema de vedação.*



*pCBT + Satin, **placa 14** (2h 80 °C + 24h 80 °C), com sistema de vedação.*



pCBT+fibra de vidro (2h 80 °C+2h 80 °C), com sistema de vedação.

Figura 5.21: Micrografias óticas (G, H, I, J e K) ilustrativas da presença de poros superficiais nas placas produzidas com e sem sistema de vedação incorporado e com sem secagem prévia das matérias-primas.

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores médios referentes às dimensões máximas dos poros e da abertura das fissuras, para algumas das amostras estudadas.

Tabela 5.5: Caraterização dimensional das microfissuras e dos poros.

Imagem	Placa ⁴⁴	Reforço	Secagem		Dimensão média das fissuras [μm]	Poros	
			Resina	Reforço		Id. ⁴⁵ poro	Dimensão [μm]
H	ncm ⁴⁶	Hopsack	Não	Não	78	2	559
I	7	Hopsack	2h, 80 °C	Não	63	3	206, 235
						4	133, 309
B	10	Hopsack	2h, 80 °C	24h, 80 °C	56	-	-
G	11	Satin	2h, 80 °C	Não	52	1	266; 435
C, J	14	Satin	2h, 80 °C	24h, 80 °C	31	5	311, 345
A, F, K	ncm	Vidro	2h, 80 °C	2h, 80 °C	43	-	-

A análise da informação apresentada permite retirar as seguintes conclusões:

- As placas de pCBT puro, apesar de fraturarem no interior do molde durante a fase de arrefecimento até à temperatura ambiente, não possuem microfissuras superficiais na sua zona útil⁴⁷ (micrografia D da Figura 5.20);
- A presença de microfissuras nas placas reforçadas verifica-se para os três tipos de reforço: tecido de linho *Hopsack*, tecido de linho *Satin* e tecido de fibra de vidro (micrografias de A a C e de E a J das figuras anteriores). Esta observação permitiu concluir que este fenómeno não é exclusivo de compósitos reforçados com fibras vegetais. A origem destas microfissuras está relacionada com a morfologia do pCBT produzido, que induz maior fragilidade no material, e com a elevada contração que sofre no interior do molde durante o processo de arrefecimento até à desmoldação;
- A orientação das microfissuras superficiais é de natureza aleatória (micrografias de A a C e de E a J);
- A secagem prévia das matérias-primas pode ter uma influência significativa na redução da dimensão das microfissuras, tendo-se determinado uma menor dimensão

⁴⁴ Identificação de acordo com o estabelecido no subcapítulo 4.7.

⁴⁵ Identificação dos poros de acordo com a Figura 5.21.

⁴⁶ ncm – Placas não classificadas por não terem sido submetidas a caracterização mecânica.

⁴⁷ Zona da placa de onde são retirados os provetes de ensaio.

das mesmas nas placas onde se efetuou a secagem de ambas as matérias-primas (ver Tabela 5.5);

- As placas reforçadas com tecido *Satin* são as que exibem uma dimensão média das microfissuras mais baixa, seguindo-se as reforçadas com fibra de vidro e, por último as reforçadas com tecido de linho *Hopsack* (ver Tabela 5.5);
- A menor dimensão das fissuras presentes nas placas reforçadas com tecido *Satin*, em relação às reforçadas com tecido *Hopsack*, deverá estar relacionada com o tipo de entrelaçamento e com a gramagem dos dois tecidos;
- A dimensão das microfissuras é superior na zona de ligação das placas aos gitos, região enriquecida em pCBT. Esta particularidade pode ser justificada pelo facto da fissuração da resina não ser “contrariada” pelo reforço (micrografias E e F da Figura 5.21);
- Os poros superficiais surgem nas placas de pCBT puro e reforçado com os dois tipos de tecido (micrografias G a K da Figura 5.21). A dimensão dos mesmos diminui, regra geral, com a secagem dos materiais (ver Tabela 5.5).

A presença de microfissuras e poros em compósitos de pCBT reforçados com fibra de vidro já tinha sido reportada por Prabhakaran *et al.* (2010) [168]. Os autores analisaram a qualidade de impregnação de laminados produzidos a partir de resina CBT[®] 160 e de fibra de vidro, na forma de tecido e *roving*, por microscopia ótica. A técnica utilizada para a produção dos laminados foi a infusão a vácuo, com o seguinte ciclo térmico: (i) aquecimento até à temperatura de 120 °C e sua manutenção durante 1,5 h com o objetivo de remover a humidade dos materiais; (ii) aumento da temperatura até aos 190 °C e manutenção da mesma durante 1,0 h; (iii) aumento da temperatura até aos 230 °C e manutenção da mesma durante 45 min e (iv) arrefecimento até à temperatura ambiente. Na Figura 5.22 são apresentadas algumas das micrografias examinadas por estes autores. De referir que uma das amostras contém fibras na direção perpendicular à superfície de observação (imagens A e C) e a outra possui as fibras paralelamente à superfície (imagens B e D). Foram observadas porosidades no interior dos feixes de fibras (*intra-bundle porosities*) e entre os diferentes feixes de fibras (*inter-bundle porosities*) (Imagens A e C, respetivamente), bem como fissuras que atravessam a matriz (imagens B, C e D) e o reforço (imagem C). A justificação apresentada para o aparecimento das microfissuras vai de encontro à defendida neste trabalho, sendo atribuída à elevada cristalinidade e fragilidade da matriz (induzida pelo

ciclo de processamento e pelo arrefecimento lento) e a sua formação ocorre durante o arrefecimento até à temperatura de desmoldação.

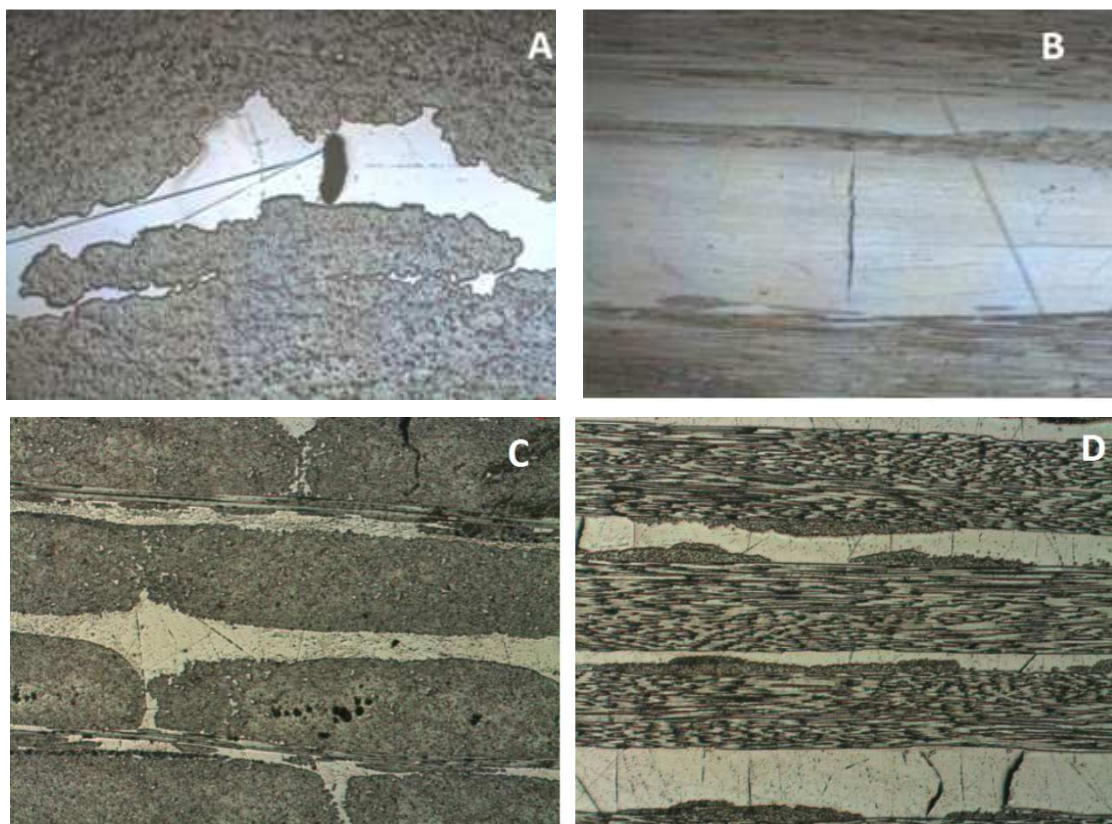


Figura 5.22: Micrografias óticas (30x) das secções transversais polidas de laminados de pCBT reforçado com fibras de vidro, unidireccionais (Imagens A e B) e simétricas (Imagens C e D) (adaptado de Prabhakaran et al. (2010) [168]).

5.5. Caraterização mecânica

5.5.1. Ensaio de flexão em três pontos

A caracterização mecânica à flexão de placas de pCBT puro e reforçadas com tecido de linho foi realizada, respetivamente, de acordo com as normas de ensaio ISO 14125 [169] e ISO 178 [170].

Provetes de ensaio

Para o ensaio em questão, foram produzidos cinco provetes de cada uma das placas. A operação incluiu o corte inicial das placas na direção perpendicular à de injeção (transversal), recorrendo a uma serra tico-tico *Proxxon* (modelo 2802), seguido de ajustamento às

dimensões finais requeridas por intermédio de uma tupa *Dewalt* (modelo DW6253) montada numa bancada, especialmente concebida para corte de provetes, e a gabaritos para fixação e obtenção da geometria e dimensões requeridas para os provetes. Após esta operação as arestas de corte foram submetidas a uma operação de lixagem para remoção das rebarbas. A geometria e dimensões nominais dos provetes são as representadas na Figura 5.23.

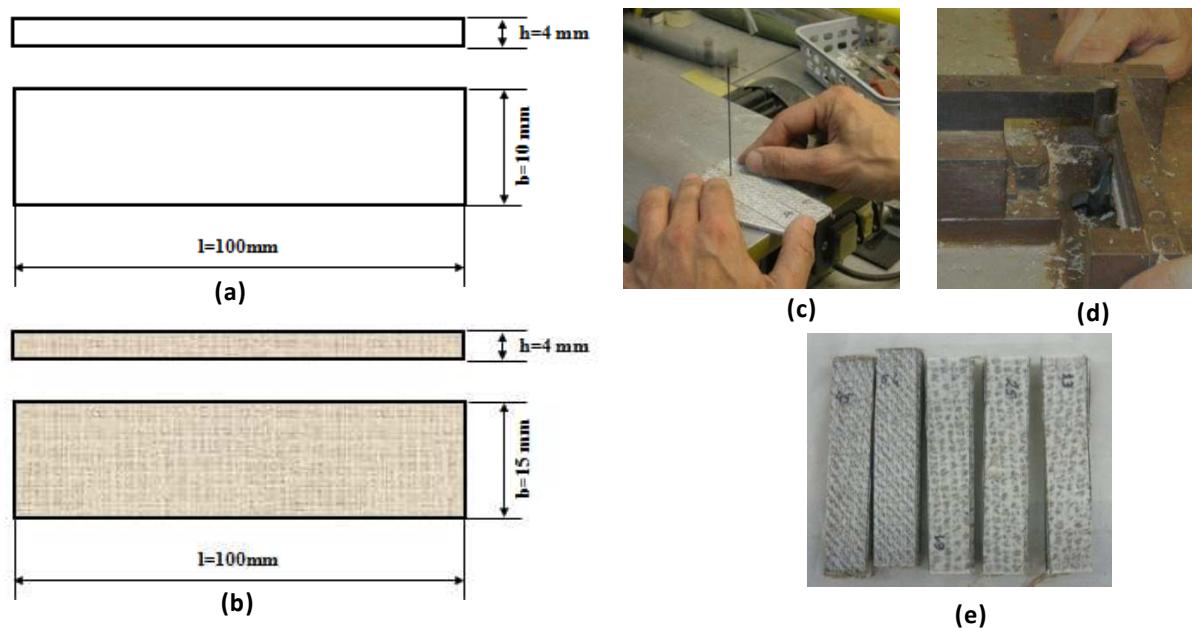


Figura 5.23: Produção, geometria e dimensão dos provetes de ensaio: (a) Dimensões dos provetes sem reforço, (b) Dimensões dos provetes reforçados, (c) Corte das placas, (d) Produção dos provetes, (e) Provetes reforçados.

Equipamento e parâmetros de ensaio

Os ensaios foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos, *TIRA test* 2705, equipada com uma célula de carga de 500 N, existente no laboratório de Materialografia do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). O diâmetro dos roletes e a distância entre apoios (L) foram os impostos pela norma, sendo estes 10 e 64 mm, respetivamente (ver Figura 5.24). Para um teste de qualificação de material em que se pretende determinar os valores de tensão máxima e do módulo de elasticidade à flexão, a norma impõe ainda uma velocidade de ensaio de 2 mm/min. No decurso de cada ensaio foi efetuada a monitorização da força de flexão em função da flecha. Os ensaios foram interrompidos quando a força atingiu 50 % do valor máximo registado no decorrer do ensaio. De salientar que os provetes foram submetidos a um condicionamento prévio, num ambiente normalizado de temperatura e humidade relativa de, respetivamente, $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ durante 48 horas.

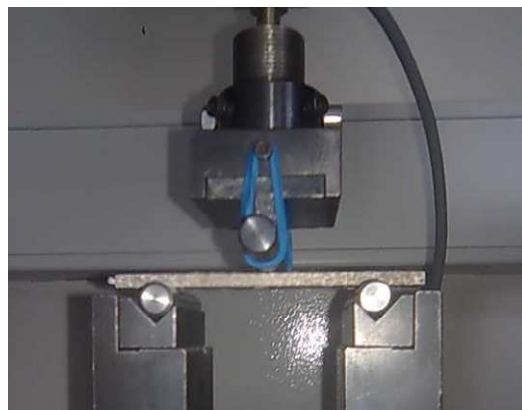
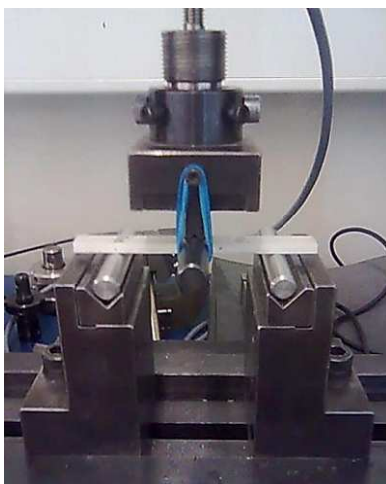


Figura 5.24: Posicionamento dos provetes na máquina de ensaios: não reforçados (esquerda) e reforçados (direita).

Resultados experimentais

A evolução da força de flexão em função do deslocamento apresenta o aspeto típico apresentado nas figuras Figura 5.25, Figura 5.26 e Figura 5.27, para os laminados de pCBT puro e reforçados com os tecidos de linho 4x4 *Hopsack* e 3H *Satin*, respetivamente.

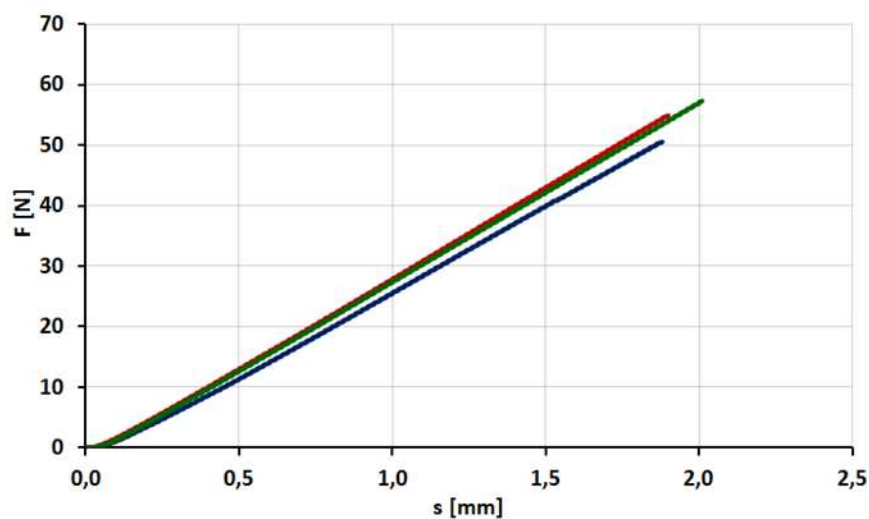


Figura 5.25: Curva experimental típica do comportamento à flexão do pCBT puro.

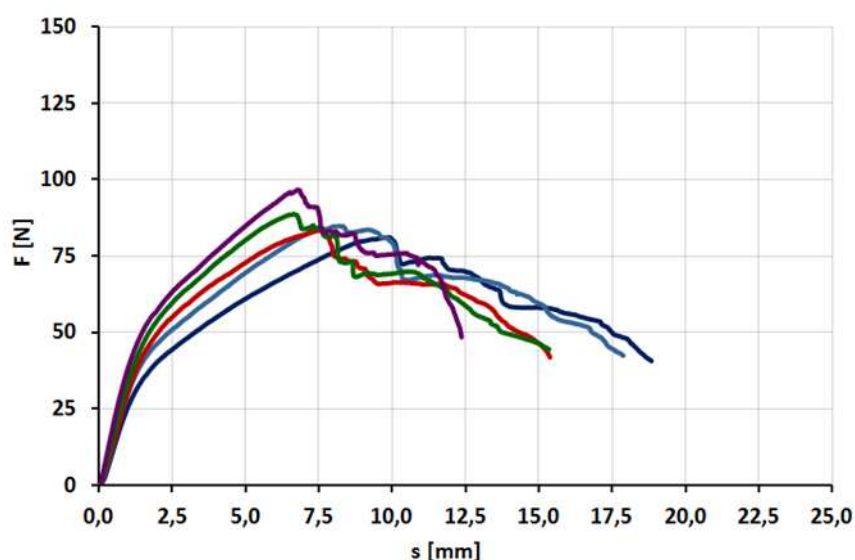


Figura 5.26: Curva experimental típica do comportamento à flexão do pCBT reforçado com 3 camadas de tecido Hopsack.

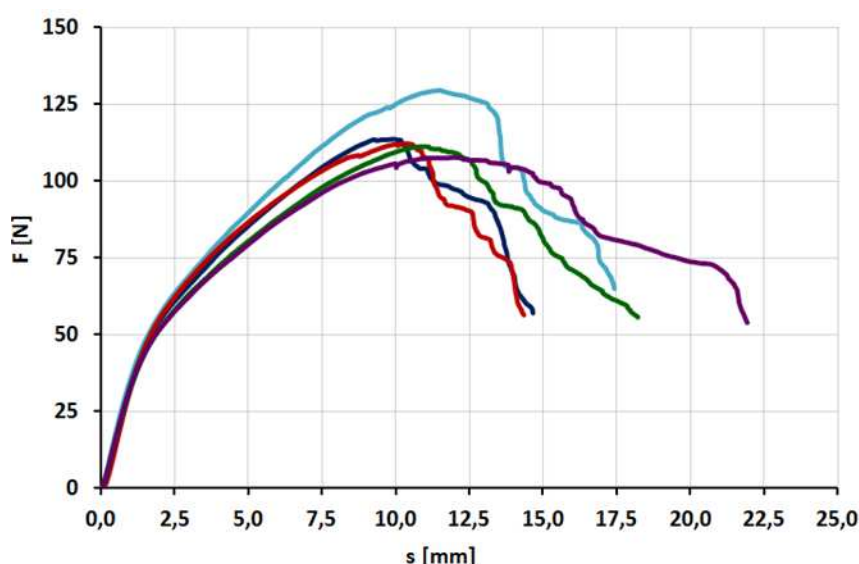


Figura 5.27: Curva experimental típica do comportamento à flexão do pCBT reforçado com quatro camadas de tecido Satin.

A análise da evolução das curvas experimentais permite observar que, na fase inicial dos ensaios, a força suportada pelos provetes varia de uma forma não linear com o deslocamento (ver Figura 5.28 e Figura 5.29). Este comportamento não representa uma propriedade do material, sendo um fenómeno causado pela supressão da folga e pelo alinhamento ou assentamento do provete, sendo necessário efetuar uma correção ao valor da flecha, de forma a determinar corretamente os parâmetros do ensaio, tais como a deformação e o módulo de elasticidade. Como os materiais em estudo exibem uma região de comportamento linear, para realizar esta correção procede-se à extrapolação da porção linear

da curva experimental até intersectar o eixo das abcissas. O ponto de interseção corresponde ao verdadeiro ponto de flecha nula. Nas Figura 5.28 e Figura 5.29 apresentam-se as retas de correção do deslocamento registado no decorrer do ensaio para o pCBT puro e reforçado, respetivamente. De salientar que no caso do pCBT puro a curva corresponde ao ensaio total, ao passo que no caso do pCBT reforçado apenas se representa a porção inicial da mesma.

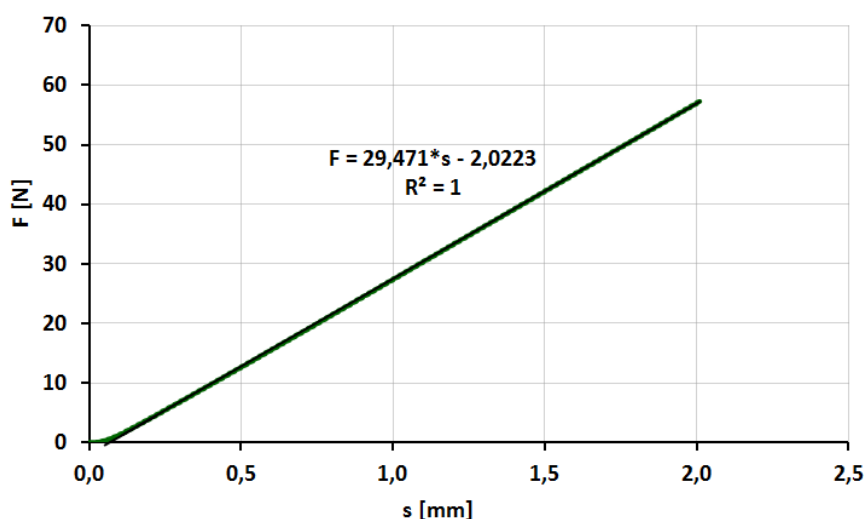


Figura 5.28: Correção da flecha para o pCBT puro.

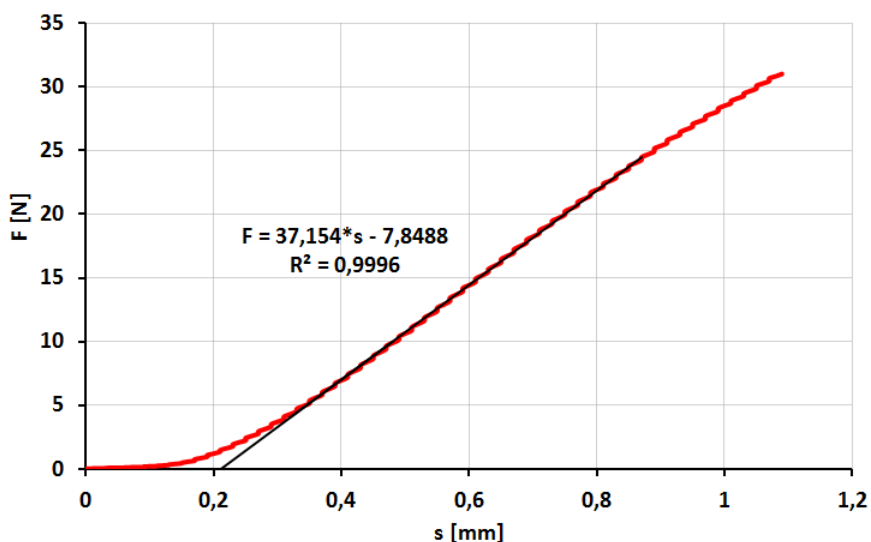


Figura 5.29: Exemplo de correção da flecha para o pCBT reforçado.

A determinação das propriedades à flexão do pCBT puro e reforçado foi efetuada recorrendo a fórmulas de cálculo diferentes, uma vez que as normas ISO indicam métodos de cálculo diferentes para materiais com valores de flecha inferiores a 10% da distância entre apoios e para materiais com flechas elevadas, de forma a corrigir os efeitos provenientes das deflexões elevadas. Todas as placas de pCBT puro entraram em modo de rotura frágil, no

valor de carga máxima, com valores de flecha iguais ou inferiores a 2 mm ($\cong 0,031 L$). As placas reforçadas, além de não terem entrado em rotura no valor máximo de carga, exibiram nesse instante uma flecha compreendida, em média, entre 7 e 12 mm ($\cong 0,109 L$ e $0,188 L$), ou seja, superior a dez por cento da distância entre apoios. A tensão e a deformação em flexão foram determinadas com as relações apresentadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Equações utilizadas para o cálculo da tensão e deformação de flexão [35, 36].

Propriedade	Deflexões baixas ($s \leq 0,1 * L$)	Deflexões elevadas ($s > 0,1 * L$)
	Equação 4	Equação 5
σ_f	$\frac{3FL}{2bh^2}$	$\frac{3FL}{2bh^2} \left\{ 1 + 6 \left(\frac{s}{L} \right)^2 - 3 \left(\frac{sh}{L^2} \right) \right\}$
	Equação 6	Equação 7
ϵ_f	$\frac{6sh}{L^2}$	$\frac{h}{L} \left\{ 6,00 \frac{s}{L} - 24,37 \left(\frac{s}{L} \right)^3 + 62,17 \left(\frac{s}{L} \right)^5 \right\}$

Em que:

σ_f = tensão de flexão [MPa];

ϵ_f = deformação na superfície exterior do provete;

s = deflexão/flecha no ponto médio do provete [mm];

F = força aplicada [N];

L = distância entre apoios [mm];

h = espessura do provete [mm] e

b = largura do provete [mm].

As figuras abaixo apresentam as curvas tensão-deformação típicas para o pCBT puro (Figura 5.30) e reforçado com os tecidos de linho (Figura 5.31). De salientar que no caso do pCBT puro a curva corresponde ao ensaio total, ao passo que no caso do pCBT reforçado apenas se representa a porção inicial da mesma. A partir destas curvas obtiveram-se os valores dos módulos de elasticidade em flexão (E_f), considerando o declive da reta tangente à porção linear inicial das mesmas.

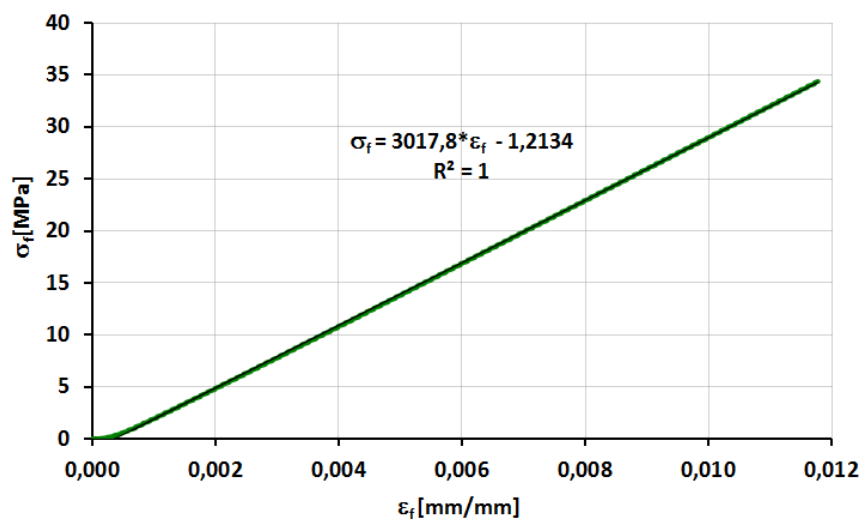


Figura 5.30: Curva tensão-deformação em flexão do pCBT puro e respetivo declive.

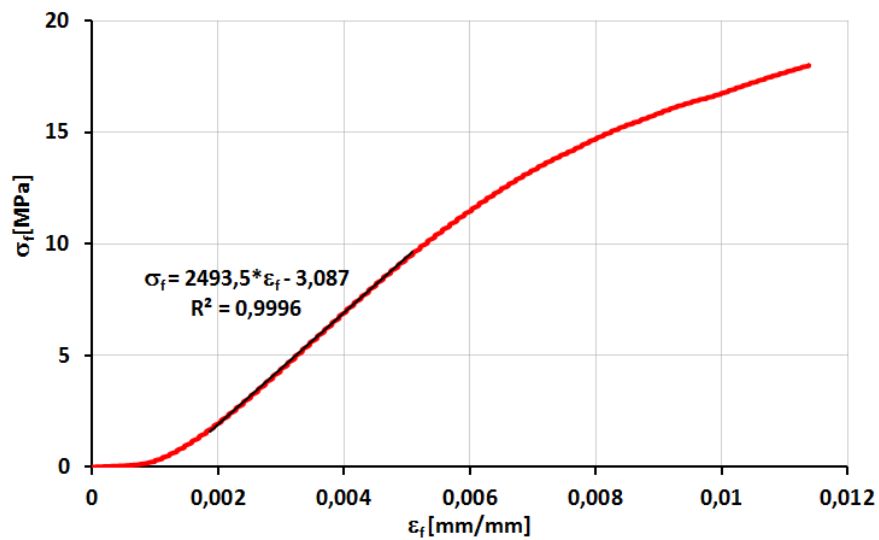


Figura 5.31: Curva tensão-deformação em flexão do pCBT reforçado e respetivo declive da porção linear.

Na Tabela 5.7 apresentam-se o valor médio e o desvio padrão das propriedades determinadas para as diferentes placas de pCBT, puro e reforçado.

Tabela 5.7: Propriedades mecânicas à flexão.

Placa ⁴⁸	V _f	Secagem matérias-primas		Vedação	σ_f^{max}	E_f	ε_f^{max}
	[%]	CBT160	Linho		[MPa]	[GPa]	[%]
pCBT PURO							
1	0	2h, 80°C	-	Sim	32,5 ± 2,1	3,00 ± 0,08	1,1 ± 0,0
pCBT REFORÇADO COM TECIDO 4X4 HOPSACK							
3	32	2h, 80 °C	Sem secagem prévia	Não	36,6 ± 2,4	2,47 ± 0,38	4,2 ± 0,6
4		2h, 80 °C	24h, 80 °C		33,5 ± 3,1	2,15 ± 0,09	4,4 ± 0,8
5		4h, 80 °C	24h, 80 °C		36,0 ± 0,6	2,23± 0,18	4,5 ± 0,9
6		2h, 80 °C	24h, 80 °C	Sim	37,2 ± 1,9	2,15± 0,19	4,9 ± 0,8
pCBT REFORÇADO COM TECIDO 3H SATIN							
11	34	2h, 80 °C	Sem secagem prévia	Sim	40,2 ± 1,8	2,55 ± 0,09	5,7 ± 0,4
12		2h, 80 °C	24h, 80 °C		52,1 ± 4,1	2,60 ± 0,10	5,6 ± 0,3

Análise e discussão de resultados

A análise dos resultados experimentais e a observação dos provetes ensaiados permitiu retirar as seguintes conclusões:

- O pCBT puro processado isotermicamente pela técnica de RTM confirmou ser um material frágil. A rotura dos provetes ocorreu sempre no valor de carga máxima e para deformações muito pequenas, mantendo em todo o ensaio uma relação linear entre a tensão e a extensão. Na Figura 5.32 é apresentada uma fotografia de alguns dos provetes ensaiados onde é possível confirmar a fragilidade do material pelas características da zona de rotura. De salientar que, a natureza frágil conjuntamente com a elevada contração no molde, foram duas particularidades apuradas desde a fase de produção das placas e que têm sido reportadas por diversos autores que investigam e propõem o processamento não isotérmico bem como técnicas de modificação física e/ou química do pCBT [18, 28, 127, 67, 39, 142, 15, 65];

⁴⁸ Identificação de acordo com o estabelecido no subcapítulo 4.7.

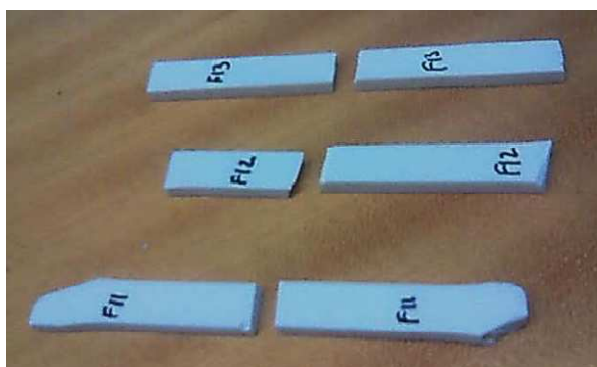


Figura 5.32: Superfície de rotura em provetes de pCBT puro, ensaio de flexão em três pontos.

- A comparação dos resultados obtidos na presente investigação com os reportados por Parton (2006) [18], que produziu o pCBT em condições similares, permite verificar que a evolução da curva tensão-deformação e o modo de rotura é similar. Por outro lado, o pCBT produzido neste trabalho possui um módulo de elasticidade equiparável, enquanto a resistência e a deformação na rotura são significativamente inferiores, respetivamente 40% e 35% (ver Tabela 5.8). Estas diferenças podem estar relacionadas com o facto da resina utilizada pela investigadora ser bicomponente tornando mais fácil o controlo do processo de fabrico. Para além deste facto, o equipamento utilizado na presente investigação foi concebido de raiz necessitando de otimização, nomeadamente no que se refere ao controlo mais preciso da taxa de aquecimento e da manutenção da temperatura de 190 °C durante a fase de injeção. Por outro lado, todo o controlo do processo de injeção foi realizado manualmente, incluindo a regulação da pressão de injeção. Outro fator associado à injeção, com influência nas propriedades finais do pCBT produzido, foi a observação de porosidades na secção de rotura em alguns dos provetes ensaiados. A secagem da resina CBT[®]160 em estufa de atmosfera de ar, sem controlo de humidade, pode ser outro dos parâmetros influentes;

Tabela 5.8: Propriedades à flexão do pCBT puro (Parton (2006) [18]).

Fonte	Sistema reativo	σ_f	E_f	ϵ_f
		[MPa]	[GPa]	[%]
[18]	CBT-XB0 ⁴⁹ +0.45 wt% Fascat [®] 4101	54±5	3,2±0,1	1,7±0,2

⁴⁹ Designação comercial atribuída à resina CBT pura, sem catalisador, utilizada pela autora.

- O pCBT reforçado possui um comportamento à flexão mais dúctil em relação ao não reforçado, como se mostra na Figura 5.33. Este comportamento vai de encontro ao observado por outros investigadores [18, 15], embora para reforços de natureza sintética;

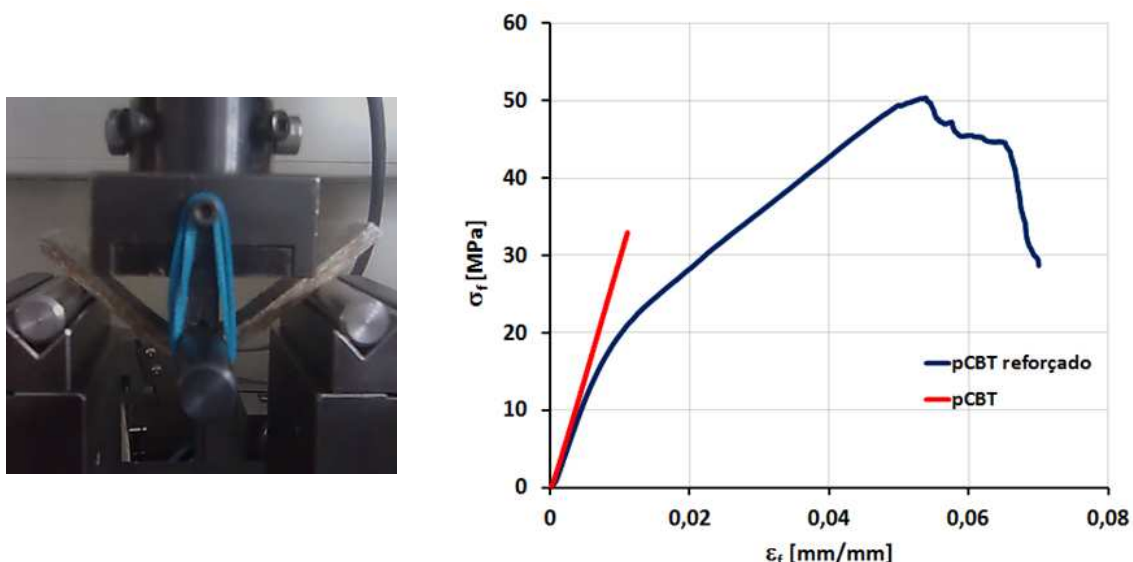


Figura 5.33: Provete de pCBT reforçado no decorrer do ensaio de flexão (esquerda) e comparação do comportamento à flexão do pCBT puro com o reforçado (direita).

- A incorporação das fibras vegetais permitiu produzir compósitos com resistência mecânica superior à do pCBT puro, cumprindo assim a sua ação de reforço. Apesar da matriz de pCBT possuir uma elevada percentagem de microfissuras com orientação aleatória (como resultado do elevado coeficiente de contração da resina associado à sua fragilidade) e a adesão interfacial fibra/matriz ser à partida baixa (por não se ter efetuado qualquer tipo de tratamento de compatibilização na superfície das fibras), a utilização de um reforço entrelaçado contribuiu para a fixação mecânica das fibras à matriz;
- Todas as placas reforçadas apresentaram uma resistência à flexão e uma deformação máxima superior à do pCBT puro, acompanhado de um decréscimo do módulo de elasticidade. Este decréscimo do módulo de elasticidade está relacionado com a distribuição das tensões na secção resistente do provete, que se encontra parcialmente sujeita a esforços de tração e de compressão. Na zona de compressão a presença das fibras não contribui para o aumento da rigidez do material e na zona de tração o mesmo acontece, se não existir uma boa adesão da fibra à matriz. Por outro lado, os ensaios DSC realizados a amostras de pCBT puro e reforçado permitiram

concluir que a introdução das fibras de linho conduziu a alterações significativas nas suas propriedades físicas (temperatura de fusão e grau de cristalinidade) que influenciam diretamente as propriedades mecânicas;

- As placas reforçadas com tecido *Satin* exibiram propriedades superiores em relação às reforçadas com tecido *Hopsack*. Os melhores resultados foram obtidos com a placa 12, produzida com secagem de ambas as matérias-primas e com o sistema de vedação incorporado. Estes resultados podem estar associados aos padrões de entrelaçamento diferentes dos dois tecidos e à presença de microfissuras de dimensão média superior (abertura das microfissuras) nos laminados reforçados com tecido *Hopsack*;
- A incorporação do reforço conduziu a um aumento da resistência à flexão até 62%, a uma deformação até cinco vezes mais elevada e a um módulo de elasticidade até 28% mais baixo em relação ao pCBT puro;
- Nas mesmas condições de processamento e de secagem das fibras de reforço o aumento do tempo de secagem da resina de 2h para 4 h conduziu a uma melhoria das propriedades mecânicas do pCBT reforçado;
- A incorporação do sistema de vedação na produção das placas reforçadas conduz a um aumento na resistência à flexão e na deformação na rotura mantendo, contudo, o módulo de elasticidade. Pode-se assim concluir que, como seria de esperar, a contaminação da resina com os produtos libertados pelo óleo de aquecimento durante a fusão da resina tem influência negativa no comportamento mecânico do compósito produzido;
- Em determinadas placas verificou-se uma variabilidade significativa nas propriedades mecânicas dos provetes ensaiados. Esta variabilidade poderá estar associada a mais do que uma causa mas, sem qualquer dúvida, que está estreitamente relacionada com o desalinhamento das fibras de reforço, promovido durante a fase de posicionamento da fibra no molde e, essencialmente, como consequência do seu arrastamento durante o processo de injeção;
- Os valores obtidos, embora modestos, não podem ser comparados com os obtidos por outros investigadores, uma vez que não são conhecidos até à data trabalhos que envolvam a combinação de termoplásticos reativos com fibras de origem vegetal com vista à obtenção de compósitos;
- A observação no microscópio ótico permitiu ainda identificar diversas particularidades, nomeadamente a rotura por delaminação entre camadas (rotura

adesiva) e dentro do próprio polímero (coesiva), zonas enriquecidas em resina e a probabilidade de existência de porosidades no interior do compósito (ver Figura 5.34).

A rotura coesiva tem, possivelmente, origem nas microfissuras iniciais.



Figura 5.34: Micrografias óticas (5x): rotura adesiva (esquerda), rotura coesiva (direita) e zonas enriquecidas em resina (esquerda e direita).



Figura 5.35: Micrografias óticas (5 e 10x) revelando a existência de porosidades.

5.5.2. Ensaio de tração

As propriedades mecânicas à tração de placas de pCBT puro e reforçado com tecido de linho foram determinadas de acordo com a norma ISO 527 [171].

Provetes e parâmetros de ensaio

Para este ensaio, foram produzidos cinco provetes de cada uma das placas, de acordo com o procedimento descrito anteriormente para os provetes de flexão, com dimensões nominais de 100x10x4 mm³. Os ensaios foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos da marca *INSTRON*, modelo 3367. Foi usada uma célula de carga de 30 KN e efetuada a instrumentação do provete com um extensómetro da marca *INSTRON* CAT 2630-107, com comprimento útil de referência de 25 mm (ver Figura 5.36). Para um teste de

qualificação de material, em que se pretende determinar os valores da tensão de rotura e do módulo de elasticidade à tração, a norma impõe uma velocidade de ensaio de 2 mm/min. No decurso do ensaio foi realizada a monitorização da força de tração em função do alongamento do provete. Os provetes foram submetidos ao mesmo condicionamento prévio que os provetes de flexão.



Figura 5.36: Montagem do extensómetro no provete ensaiado à tração.

Resultados experimentais

Na Figura 5.37 apresentam-se as curvas experimentais típicas de tensão-deformação, características do pCBT puro e reforçado. A tensão em tração foi calculada dividindo o valor da força registada no decorrer do ensaio pela área da secção transversal inicial do provete (tensão convencional), medida na zona de referência. A deformação foi calculada dividindo o valor de extensão lido pelo extensómetro pelo seu comprimento útil de referência.

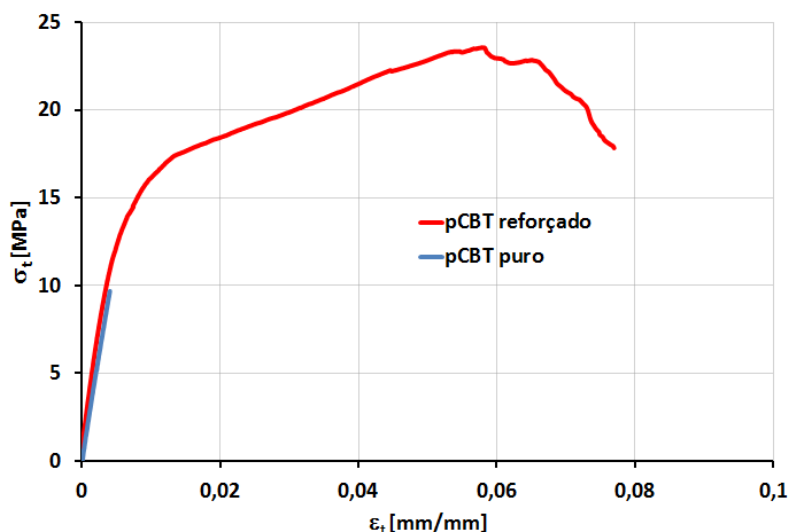


Figura 5.37: Comparação do comportamento à tração do pCBT puro com o do pCBT reforçado.

Considerou-se para a resistência à tração o valor máximo de tensão calculado. O módulo de elasticidade foi determinado pelo declive da zona linear da curva

tensão-deformação no intervalo imposto pela norma, como se ilustra na Figura 5.38 para o pCBT puro.

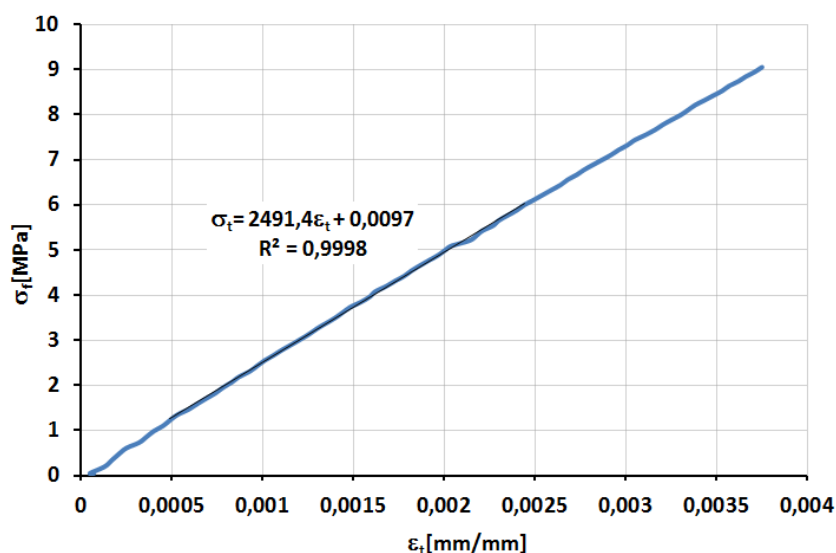


Figura 5.38: Curva tensão-deformação em tração do pCBT puro e respetivo declive da porção linear.

Na Tabela 5.9 apresenta-se o valor médio e o desvio padrão das propriedades determinadas para as diferentes placas de pCBT, puro e reforçado.

Tabela 5.9: Propriedades à tração.

Placa	V_f	Secagem matérias-primas		Vedação	σ_t^{max}	E_t
	[%]	CBT160	Linho		[MPa]	[MPa]
pCBT PURO						
2	0	2h, 80°C	-	Sim	15,0± 1,0	2,48± 0,26
PCBT REFORÇADO COM TECIDO 4X4 HOPSACK						
7	32	2h, 80 °C	Sem secagem prévia	Não	20,0± 0,5	3,89± 0,57
8		2h, 80 °C	24h, 80 °C		19,2± 0,4	3,02± 0,65
9		4h, 80 °C	24h, 80 °C		26,1± 1,4	3,46± 0,91
10		2h, 80 °C	24h, 80 °C	Sim	21,3± 1,2	3,05± 0,66
PCBT REFORÇADO COM TECIDO 3H SATIN						
13	34	2h, 80 °C	Sem secagem prévia	Sim	23,2± 0,6	3,07± 0,56
14		2h, 80 °C	24h, 80 °C		21,7± 0,9	3,10± 0,44

Análise e discussão de resultados

A análise dos resultados experimentais e a observação dos provetes ensaiados permitiu retirar as seguintes conclusões:

- A rotura dos provetes de pCBT puro foi, como seria de esperar, de natureza frágil e ocorreu sempre no valor de carga máxima e para deformações muito pequenas. Todo o ensaio apresenta uma relação linear entre a tensão e a extensão, como se mostra na Figura 5.38. De salientar que, à semelhança do verificado para os ensaios de flexão, o comportamento à tração do pCBT produzido é similar ao reportado por investigadores que utilizaram condições de processamento similares [65];
- Comparando os resultados obtidos neste trabalho de investigação com os reportados por Ishak *et al.* (2007) [16], que se apresentam na Tabela 5.10, constata-se que o módulo de elasticidade é similar mas que a resistência à tração é significativamente mais baixa, sendo aproximadamente 25% da obtida pelo investigador. O facto de os investigadores terem usado uma resina monocomponente diferente (CBT-XB3-CA4) da utilizada neste estudo, bem como o facto de ter sido processada pela técnica de moldação por compressão e submetida a arrefecimento rápido, após o período de permanência de 30 min à temperatura de 190 °C, contribui para a diferença nas propriedades. Segundo Lehmann&Kocsis (2009) [74] a diferença entre as duas resinas reside essencialmente na composição dos oligómeros macrocíclicos que as constituem, sendo que a resina CBT[®]160 contém um maior teor de tetrâmero e, consequentemente, um maior peso molecular.

Tabela 5.10: Propriedades à tração do pCBT puro (Ishak *et al.* (2007) [16]).

Fonte	Sistema reativo	σ_t [MPa]	E_t [GPa]
[6]	CBT-XB3-CA4	58.6 ± 2.5	2.3 ± 0.1

- O pCBT reforçado possui um comportamento à tração manifestamente diferente do não reforçado (ver Figura 5.37). A incorporação do reforço conferiu alguma ductilidade, tendo-se verificado que a rotura dos provetes ocorreu por delaminação conjuntamente com a rotura parcial das fibras de reforço. Este comportamento vai de encontro aos obtidos por outros investigadores [18, 15], embora para reforços de natureza sintética;

- A incorporação das fibras vegetais permitiu produzir compósitos com resistência mecânica superior à do pCBT puro, cumprindo assim a sua ação de reforço. A incorporação do reforço conduziu a um aumento da resistência à tração até 74%;
- Para condições semelhantes de processamento e de secagem das matérias-primas, obtiveram-se propriedades em tração similares nas placas reforçadas com tecidos diferentes;
- Os melhores resultados foram obtidos com a resina submetida ao maior tempo de secagem, ou seja, 4 horas;
- Tal como observado na caraterização à flexão, verifica-se que a incorporação do sistema de vedação conduz a um aumento na resistência mecânica, não se verificando alterações significativas no módulo de elasticidade;
- À semelhança do observado na caraterização à flexão, em determinadas placas verificou-se uma variabilidade significativa nas propriedades mecânicas dos provetes ensaiados e que está relacionada com o desalinhamento das fibras de reforço durante o processo de fabrico;
- Os valores obtidos, embora muito modestos, não podem ser comparados com os obtidos por outros investigadores, uma vez que não são conhecidos até à data trabalhos que envolvam a combinação de termoplásticos reativos com fibras de origem vegetal, com vista à obtenção de compósitos.

5.6. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A SEM permite obter imagens semelhantes às que se podem obter por microscopia ótica, mas numa gama de ampliação manifestamente superior (desde 10x até 18000x). O seu princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de eletrões finamente focado num ponto da superfície da amostra e a subsequente recolha dos sinais eletrónicos emitidos pela mesma. Da interação entre o feixe eletrónico e a amostra resulta a emissão de diversos tipos de radiação e de eletrões, entre os quais se destacam os eletrões secundários, os eletrões retro difundidos e os raios-X caraterísticos. Os dois primeiros são utilizados na formulação da imagem da amostra⁵⁰ enquanto os raios-X possibilitam a obtenção da composição química na sua superfície, através da técnica de espectroscopia de energia

⁵⁰ Porque interagem na zona superficial da amostra fornecendo a topografia da superfície.

dispersiva de raios-X (EDS)⁵¹. A aparência tridimensional das imagens é conferida pela grande profundidade de campo do microscópio eletrónico de varrimento [172].

Com o objetivo de estudar a morfologia dos materiais desenvolvidos foram realizadas análises de SEM a amostras de pCBT puro e reforçado, retiradas de provetes caracterizados mecanicamente. Os estudos foram efetuados no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), com recurso a um microscópio eletrónico de varrimento com sistema integrado de microanálise por raios-X: FEI QUANTA 400 FEG ESEM/EDAX PEGASUS. A preparação das amostras incluiu o seu posicionamento sobre um suporte metálico⁵² e o revestimento com uma fina película de ouro para tornar a sua superfície condutora, condição essencial para o estudo por microscopia eletrónica. Na Figura 5.39 são mostrados o equipamento utilizado e as amostras preparadas para observação microscópica.

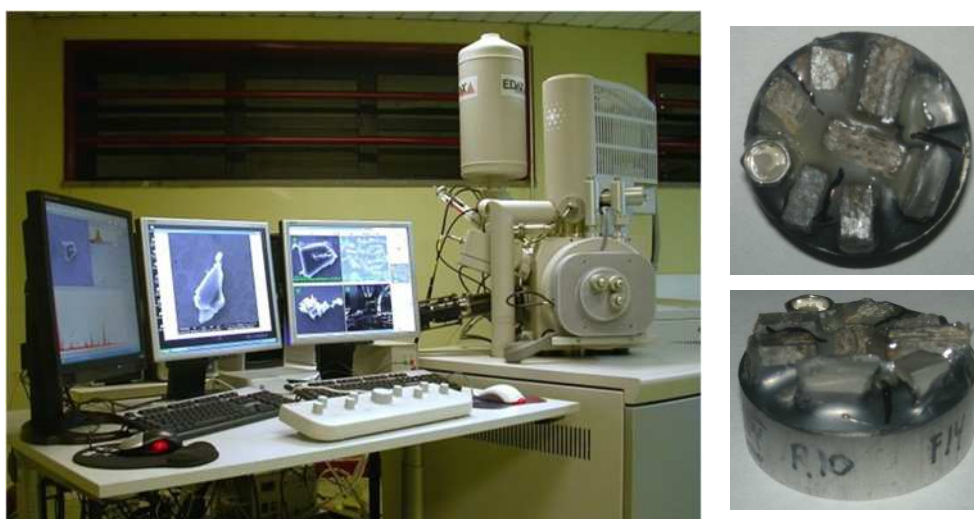


Figura 5.39: Equipamento FEI QUANTA 400 FEG ESEM/EDAX PEGASUS X4M (esquerda) [173] e amostras preparadas para análise por SEM (direita).

Na Figura 5.40 à Figura 5.44 são apresentadas algumas das imagens adquiridas, que incluíram a observação das superfícies de rotura dos provetes ensaiados, cuja análise permitiu: (i) observar a presença de cristais de CBT; (ii) observar a presença de porosidades; (iii) observar a morfologia das fibras de linho e (iv) avaliar a adesão na interface fibra/matriz nas amostras reforçadas.

⁵¹ Técnica usualmente associada à análise de SEM.

⁵² Por intermédio de um adesivo.

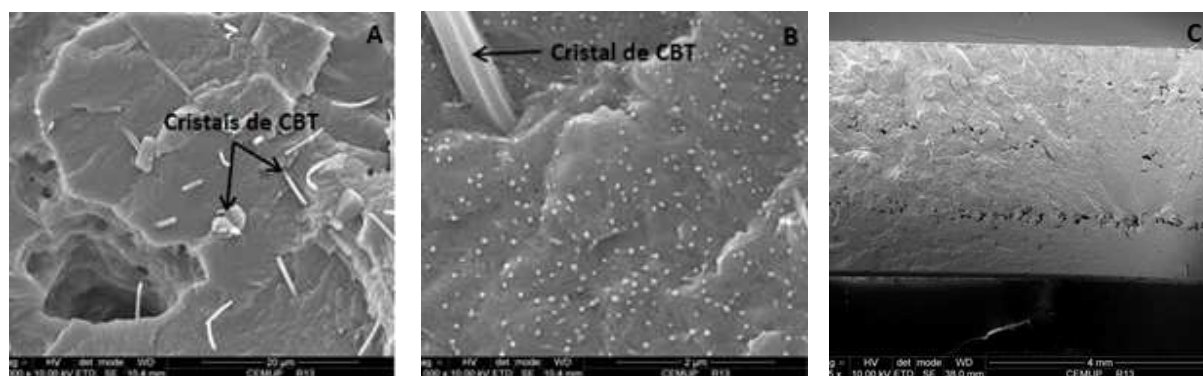


Figura 5.40: Micrografias de SEM do pCBT puro (laca 2 – secagem do CBT 2h a 80 °C): A (5000x) - Cristais de CBT e porosidades; B (50 000x) – Cristais de CBT; C (35x) - Porosidades ao longo da espessura dos provetes.

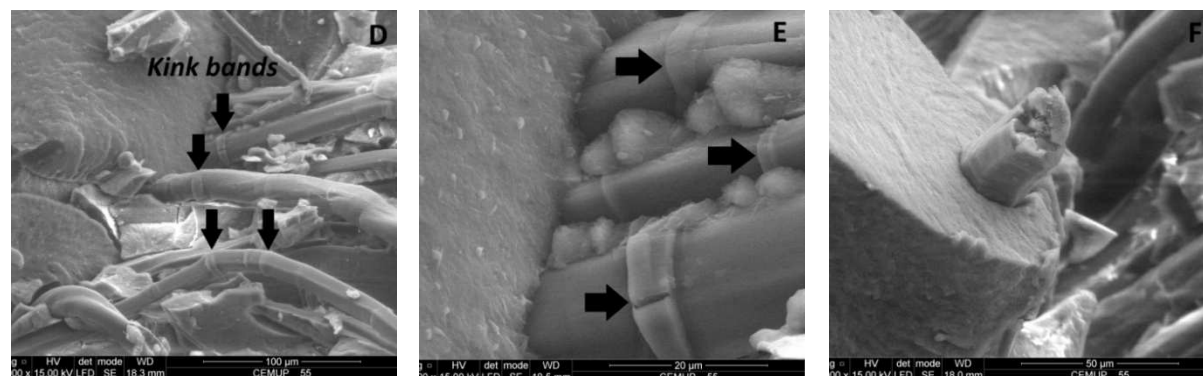


Figura 5.41: Micrografias de SEM do pCBT reforçado com tecido Satin (placa 13 – secagem do CBT 2h a 80 °C): D (1000x) – Morfologia das fibras de linho; E (5 000x) – Morfologia das fibras de linho, cristais de CBT e interface fibra/matriz; F (2000x) – Secção transversal das fibras de linho.

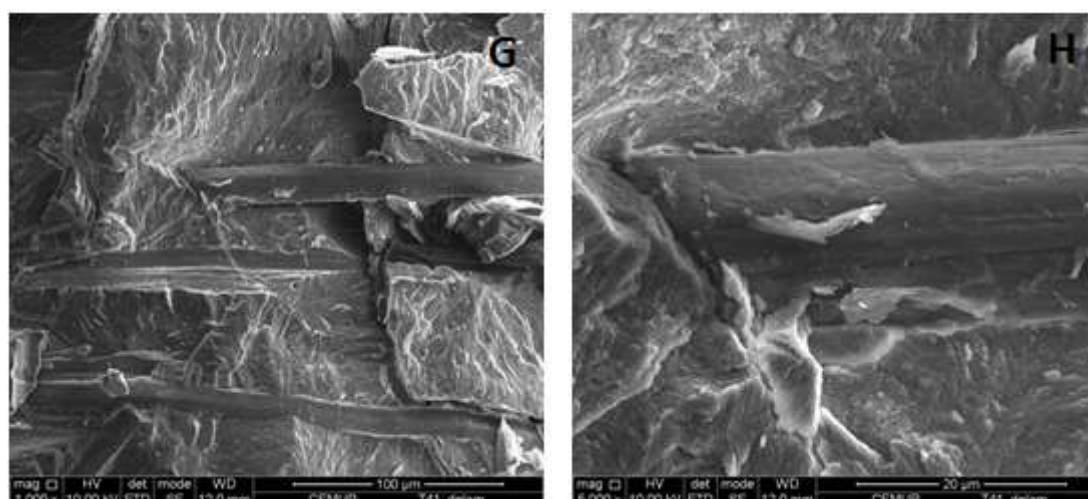


Figura 5.42: Micrografias de SEM do pCBT reforçado com tecido Satin (placa 14 – secagem do CBT 2h a 80 °C e das fibras 24 h a 80 °C): G (1000x) – Descolamento fibra/matriz; H (5000x) – Cristais de CBT e interface fibra/matriz.

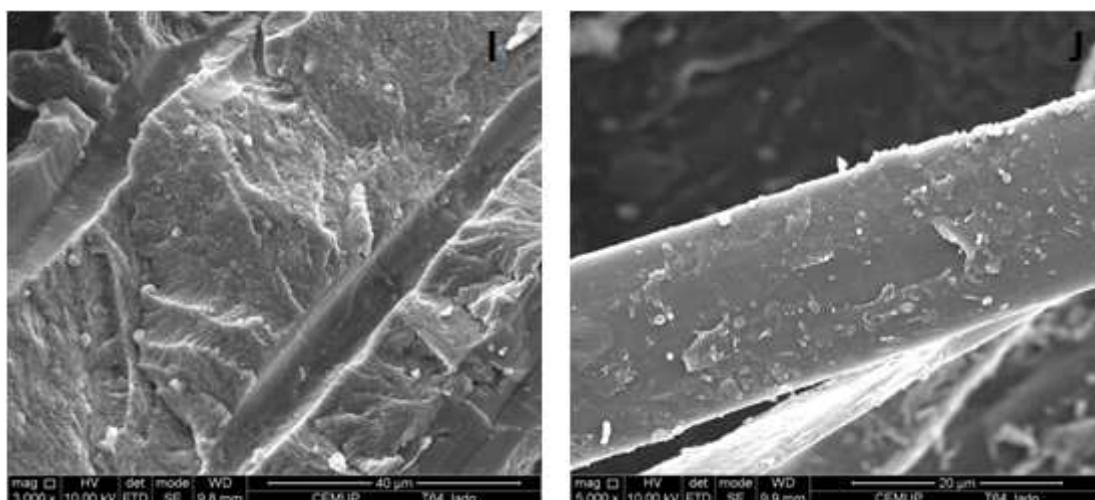


Figura 5.43: Micrografias de SEM do pCBT reforçado com tecido Hopsack (placa 10 – secagem do CBT 2h a 80 °C e das fibras 24 h a 80 °C): I (3000x) – Cristais de CBT e descolamento fibra/matriz; J (5000x) – Superfície das fibras de linho.

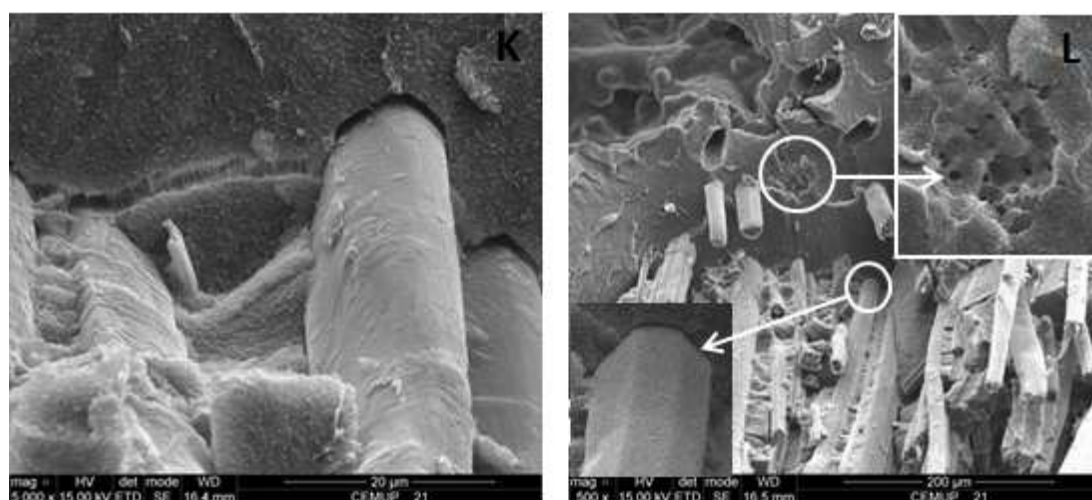


Figura 5.44: Micrografias de SEM do pCBT reforçado com tecido Hopsack (placa 9 – secagem do CBT 4h a 80 °C e das fibras 24 h a 80 °C): K (5000x) – Fissuração do pCBT e descolamento fibra/matriz; L (500x) – Porosidades e interface fibra/matriz.

Da análise das micrografias de SEM apresentadas é possível:

- Observar a presença de cristais de oligómeros de CBT quer no pCBT puro, quer no reforçado com os tecidos *Satin* e *Hopsack* (Figura 5.40 à Figura 5.43 micrografias A, B, E, H e I). De salientar que foi efetuada a análise química destes cristais, que surgem com a forma de placas/plaquetas (*platelet-like crystals*) e de prismas, e foi confirmado que a sua composição é, de facto, similar à do material envolvente. A análise dos termogramas de DSC, conjuntamente com as micrografias de SEM, sugere que a quantidade de oligómeros no pCBT pode ser superior à de equilíbrio, o que pode ter contribuído para a redução das suas propriedades mecânicas e para o aumento da

fragilidade característica do pCBT processado em condições isotérmicas. De referir que a presença de cristais de CBT com esta morfologia incorporados no pCBT já tinha sido observada por outros investigadores [174, 142]. Neste contexto, refira-se o estudo efetuado por Abt *et al.* (2012) [142], que caraterizaram morfológicamente, através de análise de SEM, amostras de pCBT puro e modificado quimicamente com resina de epóxido⁵³, produzidas pelo processo de moldação por compressão (Figura 5.45). Os autores concluíram que os cristais de CBT contribuem para a maior fragilidade do pCBT e que a adição de resina de epóxido contribui para o aumento de tenacidade do pCBT por promover uma maior adesão entre o pCBT modificado e os cristais de CBT;

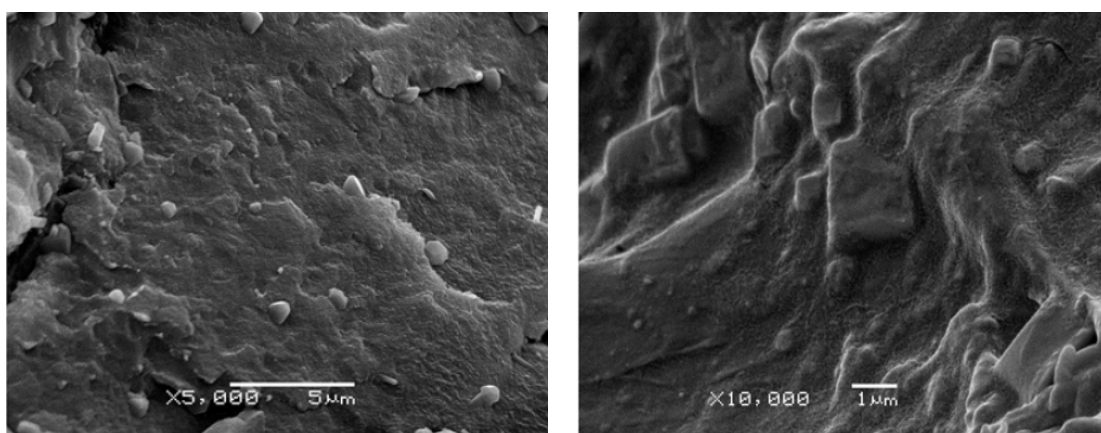


Figura 5.45: Micrografias SEM de amostras de pCBT puro (esquerda) e de pCBT com 2% de resina epóxido (direita) [142].

- Observar a presença de poros quer nas amostras de pCBT puro, quer nas reforçadas, embora existam em maior proporção e dimensão no pCBT puro, como seria de esperar (Figura 5.40 e Figura 5.44: micrografias A, C e L). Observa-se ainda, nas superfícies dos poros de maior dimensão, porosidades de dimensão muito inferior (Figura 5.40: micrografia A). O processo de injeção nas placas de pCBT puro foi mais difícil de controlar, tendo sido arrastadas bolhas de gás com a resina em algumas das situações. Estas bolhas, ao ficarem retidas no interior do molde, contribuem para o aparecimento destes poros. Por outro lado, as alterações observadas no comportamento reológico, sem motivo aparente, dificultaram ainda mais o controlo do processo de injeção e a repetibilidade dos ensaios. Estas porosidades podem justificar de algum modo as baixas propriedades mecânicas do pCBT puro e reforçado. A presença de porosidades em compósitos reforçados com fibras de vidro contínuas já

⁵³ Percentagem mássica compreendida entre 1 e 4%.

foi reportada por outros investigadores, nomeadamente por Parton&Verpoest (2005) [34] e Prabhakaran *et al.* (2010) [168] (ver subcapítulo 5.4), que utilizaram os processos de VARTM e de VI, respetivamente, para a sua produção.

- Confirmar que as fibras de linho possuem, na sua generalidade: (i) um lúmen de pequena dimensão; (ii) uma secção transversal aproximadamente poligonal e (iii) defeitos ao longo do seu comprimento (*Kink bands*), de acordo com o relatado no subcapítulo 2.3.3. Estas afirmações são suportadas, essencialmente, pela observação das micrografias D, E e F (Figura 5.41);
- Concluir que a adesão entre as fibras e a matriz é baixa, na generalidade das amostras observadas. Esta afirmação é fundamentada pela análise: (i) da interface fibra/matriz (Figura 5.44: micrografias K e L); e (ii) da superfície das fibras, que demonstram estar pouco revestidas com o pCBT (Figura 5.41 à Figura 5.44: micrografias D a H e J a L). O “descolamento” entre a fibra e o pCBT pode ser desencadeado, em algumas das circunstâncias, pela fissuração da matriz (Figura 5.44: micrografia K). Aparentemente a secagem prévia das fibras não tem influência significativa na qualidade da adesão interfacial fibra/matriz (Figura 5.41 e Figura 5.42: micrografias E, F, G e H). Esta última constatação pode ser justificada pelo facto de as fibras permanecerem no molde durante aproximadamente 30 min até ser injetada a resina, período durante o qual foram efetuadas purgas com azoto aquecido que contribuíram para a redução/eliminação da humidade existente, evidenciada pelo aparecimento de gotículas nas tubagens de injeção e de purga. De salientar, que a baixa adesão entre o pCBT e as fibras de reforço não é exclusiva de compósitos reforçados com fibras naturais, tendo já sido reportada por alguns investigadores em compósitos reforçados com fibras sintéticas (e.g. vidro [175]) e de origem mineral (e.g. basalto [28]). A baixa adesão é justificada pelo facto de ainda não estarem desenvolvidos tratamentos e revestimentos superficiais específicos para as fibras de reforço, quando se recorre ao processamento reativo de compósitos termoplásticos. Neste contexto, mencione-se os resultados publicados por Baets *et al.* (2010) [28], que investigaram compósitos de pCBT reforçado com fibras de basalto e observaram, através de SEM, uma baixa adesão entre as fibras e a matriz, evidenciada pelo estado de limpeza superficial das fibras, como se mostra na Figura 5.46.

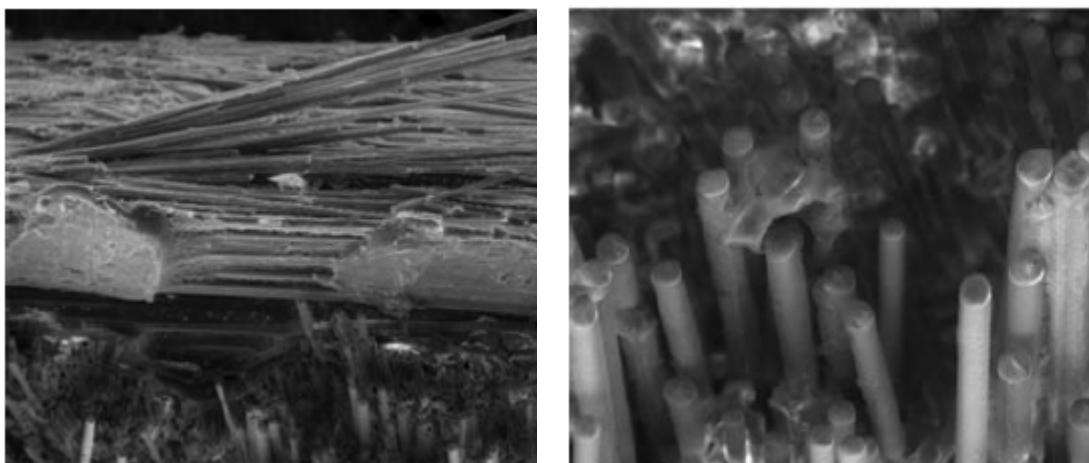


Figura 5.46: Micrografias de SEM da superfície de fratura de compósitos de pCBT reforçados com fibras de basalto [28].

Conclusões e recomendações para trabalhos futuros

Neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais relativamente ao sistema de produção desenvolvido e à caracterização dos materiais produzidos. Com base na análise dos resultados e do funcionamento do processo produtivo são ainda sugeridas medidas de otimização e recomendações para a realização de trabalhos futuros nesta área de investigação.

6.1. Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidos e caracterizados compósitos de matriz de polibutileno tereftalato reforçados com fibras de linho, na forma bidimensional de tecido entrelaçado, usando como método de produção a moldação por RTM. O objetivo foi o de estender a aplicação atual dos compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibras vegetais a aplicações de maior exigência estrutural. Neste processo, a reação de polimerização decorre *in-situ*, em contacto com as fibras de linho, partindo do precursor polimérico de baixa viscosidade butileno tereftalato cíclico (CBT), adquirido na forma

monocomponente (com a designação comercial de resina CBT[®]160). A seleção do binómio resina CBT[®]160-Fibras de linho, teve em consideração: (i) a adequabilidade das matérias-primas para o processamento por RTM; (ii) o objetivo de produzir componentes para aplicações estruturais e; (iii) a resistência térmica moderada das fibras de linho. Com o objetivo de distinguir o polibutileno tereftalato desenvolvido neste trabalho de investigação do processado pela via tradicional, este foi apelidado ao longo deste relatório de pCBT (Butileno Tereftalato Cíclico polimerizado).

A produção dos referidos compósitos requereu o desenvolvimento e conceção integral do sistema de produção por RTM bem como a otimização do seu funcionamento. O ciclo de produção selecionado para o processamento dos materiais contemplou o aquecimento da resina CBT[®]160 até à temperatura de aproximadamente 190 °C, a sua injeção no molde sob ação de azoto aquecido, a manutenção da temperatura de 190 °C durante 30 min e, por fim, o arrefecimento natural do molde até à temperatura ambiente, seguido da etapa de desmoldação dos materiais produzidos. A otimização do sistema produtivo mostrou ser um processo demorado, tendo para tal contribuído diversos problemas que surgiram no decorrer da realização experimental e que tiveram de ser contornados. Neste contexto, saliente-se a necessidade: (i) de implementar um sistema regulador de pressão de maior precisão; (ii) de desenvolver um sistema de vedação resina/óleo de aquecimento que protegesse a resina dos compostos voláteis libertados pelo óleo *Thermal H*; e (iii) de adotar uma solução de compromisso entre alguns dos parâmetros de processamento estabelecidos na fase inicial deste trabalho, nomeadamente entre a taxa de aquecimento da resina CBT[®]160 e o aumento de temperatura a que esta está sujeita durante a fase de injeção. Este aumento de temperatura foi atribuído à inércia térmica associada aos aspetos construtivos do reservatório de fusão. Quando a resina atingia a temperatura de aproximadamente 190 °C eram desligadas de imediato as resistências de aquecimento contudo, observava-se que a mesma continuava a aumentar e de forma tanto mais significativa quanto maior fosse a taxa de aquecimento. Assim, após a realização de um conjunto alargado de ensaios, onde foram variados diferentes parâmetros de controlo, optou-se por reduzir a taxa de aquecimento de 10 °C/min para aproximadamente 8 °C/min.

Ultrapassadas as principais contrariedades de processamento e otimizado o funcionamento do processo do produtivo foram produzidas placas, com dimensões de 100x100x4 mm³, de pCBT puro e de pCBT reforçado com os tecidos de linho *3H Satin* e *4x4 Hopsack*. Com o objetivo de investigar a influência da humidade e do ambiente de

aquecimento nas propriedades dos materiais produzidos, foram variados estes parâmetros. O pCBT produzido exibiu uma elevada contração no molde, similar à encontrada na bibliografia consultada (3%) [141] e significativamente superior à do PBT comercial (compreendida entre 1,0 % e 2,4%) [141]. Esta contração associada à natureza mais frágil do pCBT, confirmada no decorrer do processo produtivo e reportada por diversos investigadores [18, 28, 127, 67, 39, 142, 15, 65], levou sempre à fratura das placas de pCBT no interior do molde e à consequente separação em duas ou mais partes. Por outro lado, verificou-se que a presença das fibras de linho teve uma contribuição positiva na redução da contração originando, contudo, um elevado número de microfissuras orientadas aleatoriamente em toda a superfície das placas reforçadas. Macroscopicamente, não é possível detetar a influência do tempo de secagem da resina e das fibras de linho, nem da incorporação do sistema de vedação resina/óleo de aquecimento, nas diversas placas produzidas.

Foi efetuada a avaliação das propriedades físicas, mecânicas e morfológicas dos materiais desenvolvidos. O estudo foi ainda complementado com a avaliação do comportamento térmico da resina CBT®160 e das fibras de linho. A determinação das propriedades físicas e a análise do comportamento térmico das matérias-primas e do pCBT puro e reforçado foram efetuadas com recurso à técnica de análise térmica de DSC. Por outro lado, a caracterização mecânica incluiu a realização de ensaios de tração e de flexão em três pontos. No que se refere ao estudo morfológico, este foi efetuado, numa primeira fase, por microscopia ótica e posteriormente por intermédio de análise de SEM.

A análise através de microscopia ótica (ver Figura 6.1) permitiu confirmar a inexistência de microfissuras nas placas de pCBT puro. Por outro lado, a medição das microfissuras presentes nas placas reforçadas permitiu concluir que a sua dimensão é inferior no pCBT reforçado com tecido *3H Satin* e nas placas onde ambas as matérias-primas foram submetidas previamente a operação de secagem. A análise permitiu ainda concluir que a dimensão das microfissuras é superior nas zonas enriquecidas em pCBT e observar a existência de porosidades superficiais quer nas placas de pCBT puro, quer nas reforçadas com os dois tipos de tecido. Com o intuito de confirmar se o aparecimento de microfissuras nas placas reforçadas estaria relacionado com a natureza vegetal das fibras de reforço produziram-se placas de pCBT reforçado com fibras de vidro, na forma de tecido, tendo-se observado que as mesmas persistiam, embora em menor proporção e dimensão. A presença de microfissuras e de porosidades em compósitos reforçados com fibra de vidro foi igualmente reportada por outros investigadores, nomeadamente por Prabhakaran *et al.* (2010) [168].

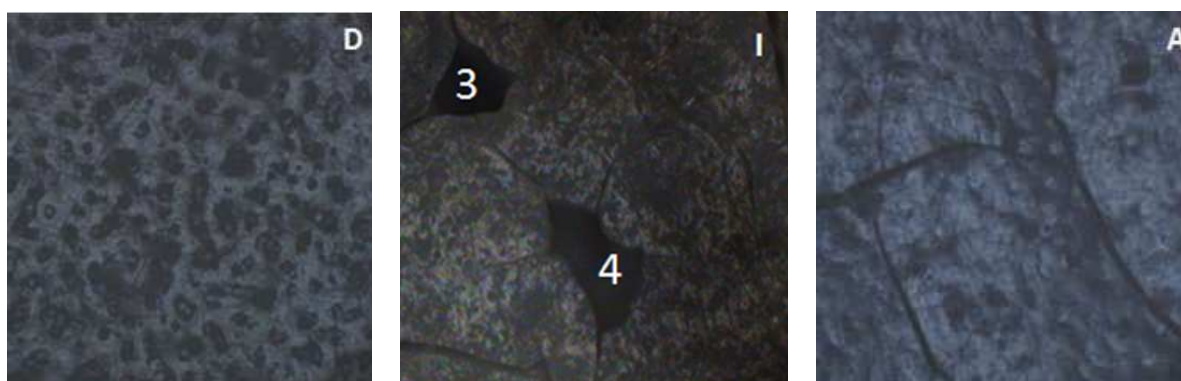


Figura 6.1: *pCBT puro (esquerda); pCBT reforçado com tecido de linho Satin (centro) e pCBT reforçado com tecido de fibra de vidro (direita).*

Os resultados provenientes da caracterização térmica dos tecidos em fibra de linho sugerem que o processamento por RTM não induz a sua degradação térmica. Esta conclusão é fundamentada pela análise dos respetivos termogramas de DSC, onde se observou que o primeiro pico característico da degradação térmica das fibras se situava próximo dos 250 °C. As temperaturas de pico associadas à degradação dos diferentes constituintes principais das fibras de linho (lenhina, hemicelulose e celulose) mostraram-se similares nos dois tecidos ensaiados e às publicadas por outros investigadores [110, 150, 113], como era expectável. No que respeita aos resultados da resina CBT[®]160, do pCBT puro e do pCBT reforçado estes são apresentados, de forma sumária, na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: *Intervalo de fusão da resina CBT[®]160, temperatura de fusão e grau de cristalinidade do pCBT.*

Material	1º Aquecimento: CBT [®] 160		2º Aquecimento: pCBT		
	[°C/min]	ΔT_f^{54} [°C]	[°C/min]	T_f [°C]	χ_c [%]
CBT [®] 160	8	112,22-159,79	8	227,34	59,01
CBT [®] 160	10	105,76-160,51	10	228,13	51,06
pCBT (RTM)		-	8	221,60	38,92
pCBT+Satin (RTM)		-	8	208,11	20,72
pCBT+Hopsack (RTM)		-	8	218,35	37,96

A análise dos resultados permite retirar as seguintes conclusões:

- O intervalo de fusão da resina CBT[®]160 está compreendido entre, aproximadamente, 110 °C e 160 °C, valores que vão de encontro aos encontrados na bibliografia consultada [18, 29];

⁵⁴ Intervalo de fusão.

- O pCBT polimerizado e cristalizado no decorrer do ensaio DSC, à temperatura de 190 °C durante 30 min, possui uma temperatura de fusão aproximadamente constante (228 °C) e um grau de cristalinidade que depende da taxa de aquecimento da resina CBT[®]160 até à temperatura de 190 °C (59% e 51%, para as taxas de 8°C/min e 10°C/min, respetivamente). O maior grau de cristalinidade associado à menor taxa de aquecimento é justificado pelo facto das taxas de aquecimento mais baixas favorecerem a cristalização do pCBT [140, 145]. Enquanto a temperatura de fusão se enquadra nos valores publicados por outros investigadores, o grau de cristalinidade é significativamente mais elevado. Esta situação pode, eventualmente, constituir uma particularidade do sistema reativo CBT[®]160, pois os valores publicados correspondem ao pCBT produzido a partir de outros sistemas reativos;
- O pCBT puro processado por RTM possui valores de temperatura de fusão e de grau de cristalinidade (aproximadamente 222 °C e 39%, respetivamente) inferiores aos do pCBT produzido por DSC e aos publicados por *Parton* (2006) [18] e *Baets et al.* (2008) [15, 127], que utilizaram um método de produção similar ao deste trabalho. O decréscimo destas propriedades pode ser justificado pelo facto do pCBT obtido por DSC e pelos autores anteriormente citados ser produzido com melhores condições de controlo. Por outro lado, o sistema utilizado por *Parton* (2006) [18] e *Baets et al.* (2008) [15, 127] é bicomponente. De facto, o pCBT processado neste trabalho é um sistema monocomponente, e o recurso ao equipamento laboratorial de RTM desenvolvido permite uma menor precisão de controlo das condições de processamento. O menor grau de cristalinidade do pCBT produzido por RTM sugere a obtenção de um polímero com uma fragilidade inferior à do pCBT processado por DSC. Todavia, a menor temperatura de fusão observada poderá ser um indicador da obtenção de pCBT com menor peso molecular, situação que contribui para o aumento da fragilidade do pCBT e para o decréscimo das suas propriedades mecânicas [144];
- A incorporação das fibras de linho acentua ainda mais o decréscimo da temperatura de fusão e do grau de cristalinidade do pCBT produzido por RTM, particularmente nos compósitos reforçados com o tecido *Satin*;
- A quantidade de oligómeros de CBT[®] incorporados no pCBT reforçado com tecido *Satin* pode ser superior à quantidade de equilíbrio, conhecida como estando usualmente compreendida entre 1 a 3%. Esta conclusão é fundamentada pela observação de dois pequenos picos endotérmicos no termograma DSC, localizados na

gama de temperatura característica da fusão da resina CBT[®] 160. Naturalmente que a presença de oligômeros contribui para o aumento de fragilidade do pCBT e para a redução das suas propriedades mecânicas [142].

A caracterização mecânica à flexão e à tração permitiu confirmar a grande variabilidade das propriedades mecânicas dos compósitos produzidos, sendo essencial a realização de um número mais elevado de ensaios, para confirmar resultados e interpretar alguns comportamentos observados. Na Tabela 6.2 são apresentadas as propriedades mecânicas determinadas para alguns provetes testados nas condições indicadas. Os resultados obtidos, embora modestos, não podem ser comparados com os determinados por outros investigadores, uma vez que não são conhecidos até à data trabalhos que envolvam a combinação de termoplásticos reativos com fibras de origem vegetal com vista à obtenção de compósitos.

Tabela 6.2: Propriedades à tração e à flexão: pCBT puro e reforçado com os tecidos Satin e Hopsack.

Ensaio	Secagem matérias-primas		Vedação	σ^{max} [MPa]	E [GPa]	ϵ^{max} [%]
	CBT [®] 160	Linho				
pCBT PURO						
Flexão	2h, 80°C	-	Sim	32,5 ± 2,1	3,00 ± 0,08	1,1 ± 0,0
Tração	2h, 80°C	-	Sim	15,0 ± 1,0	2,48 ± 0,26	-
pCBT REFORÇADO COM TECIDO 4X4 HOPSACK						
Flexão	4h, 80 °C	24h, 80 °C	Não	36,0 ± 0,6	2,23 ± 0,18	4,5 ± 0,9
	2h, 80 °C	24h, 80 °C		33,5 ± 3,1	2,15 ± 0,09	4,4 ± 0,8
	2h, 80 °C	24h, 80 °C	Sim	37,2 ± 1,9	2,15 ± 0,19	4,9 ± 0,8
Tração	4h, 80 °C	24h, 80 °C	Não	26,1 ± 1,4	3,46 ± 0,91	-
	2h, 80 °C	24h, 80 °C		19,2 ± 0,4	3,02 ± 0,65	-
	2h, 80 °C	24h, 80 °C	Sim	21,3 ± 1,2	3,05 ± 0,66	-
PCBT REFORÇADO COM TECIDO 3H SATIN						
Flexão	2h, 80 °C	24h, 80 °C	Sim	52,1 ± 4,1	2,60 ± 0,10	5,6 ± 0,3
Tração	2h, 80 °C	24h, 80 °C	Sim	21,7 ± 0,9	3,10 ± 0,44	-

A observação dos provetes de ensaio e das curvas experimentais, bem como a análise das propriedades apresentadas na tabela anterior permitem retirar as seguintes conclusões:

- O pCBT puro, processado isotermicamente por RTM à temperatura de 190 °C, é um material frágil. A comparação das propriedades à flexão do pCBT puro com as reportadas por Parton (2006) [18], permite concluir que possui um módulo de elasticidade equiparável, enquanto a resistência e a deformação na rotura são significativamente inferiores correspondendo a, respetivamente, 60% e 65% dos valores determinados neste trabalho. Por outro lado, a comparação das propriedades

em tração com as publicadas por Ishak *et al.* (2007) [16] permite retirar conclusões similares. O desempenho mecânico exibido pelo pCBT corrobora os resultados e observações provenientes da caracterização térmica por DSC;

- O pCBT reforçado exibe um comportamento mecânico mais dúctil em relação ao pCBT puro. A incorporação das fibras de linho permite produzir compósitos com uma resistência mecânica superior à do pCBT puro, cumprindo assim a sua função de reforço. Apesar do pCBT possuir uma elevada percentagem de microfissuras com orientação aleatória, a utilização do reforço entrelaçado contribui para a fixação mecânica das fibras ao pCBT e conduz, por conseguinte, ao aumento da resistência mecânica dos compósitos. De salientar que, atendendo aos resultados da análise de DSC, as propriedades mecânicas da matriz de pCBT são, à partida, inferiores às determinadas para o pCBT puro;
- Nas mesmas condições de processamento e de secagem das fibras de linho, o aumento do tempo de secagem da resina CBT[®]160 de 2h para 4 h conduz a melhorias nas propriedades mecânicas;
- A incorporação do sistema de vedação resina/óleo de aquecimento conduz a um aumento da resistência mecânica dos compósitos, mantendo, regra geral, o seu módulo de elasticidade. Pode-se assim concluir que, como seria de esperar, a contaminação da resina com os produtos libertados pelo óleo de aquecimento tem influência negativa no comportamento mecânico do compósito produzido;
- Para condições semelhantes de processamento e de secagem das matérias-primas, obtiveram-se propriedades à tração similares para as placas reforçadas com tecidos diferentes. No que se refere às propriedades à flexão, os resultados mostraram-se mais promissores para o pCBT reforçado com tecido *Satin*;
- Em determinadas placas observou-se uma variabilidade significativa das propriedades mecânicas dos provetes ensaiados que poderá estar associada a mais do que uma causa. No entanto, a análise dos provetes indica que está estreitamente relacionada com o desalinhamento das fibras de reforço, promovido durante a fase de posicionamento da fibra no molde e, essencialmente, como consequência do seu arrastamento durante o processo de injeção;
- Os melhores resultados foram conseguidos na caracterização à tração, com o pCBT reforçado com tecido *Hopsack* e nos ensaios de flexão com o pCBT reforçado com tecido *Satin*. A incorporação das fibras vegetais conduziu, a um aumento até 74% na

resistência à tração e até 62 % na resistência à flexão em relação à exibida pelo pCBT puro;

- Os provetes exibiram dois modos de rotura: rotura coesiva (rotura da matriz e das fibras) e rotura adesiva (delaminagem entre camadas). A rotura coesiva tem, possivelmente, origem nas microfissuras iniciais enquanto a rotura adesiva sugere a existência de uma fraca adesão entre as fibras de linho e o pCBT, situação esperada uma vez que as fibras de linho não foram submetidas a qualquer tipo de tratamento superficial.

Por último, a análise de SEM permitiu observar a presença de cristais de oligómeros quer no pCBT puro, quer no reforçado com os tecidos *Satin* e *Hopsack*. A análise dos termogramas de DSC, conjuntamente com as micrografias de SEM, sugere que a quantidade de oligómeros no pCBT poderá ser superior à de equilíbrio, o que pode ter contribuído para a redução das suas propriedades mecânicas e para o aumento da fragilidade característica do pCBT processado em condições isotérmicas. Foi ainda confirmada a presença de poros interiores nas amostras de pCBT puro e nas reforçadas, embora se tenha observado que existem em maior proporção e dimensão no pCBT puro, como seria de esperar. Estas porosidades atuam como defeitos e contribuem para a redução das propriedades mecânicas. Por último, observou-se que a adesão entre as fibras de linho e a matriz é baixa, na generalidade das amostras observadas, e que o “descolamento” entre a fibra e o pCBT pode ser desencadeado, em algumas das circunstâncias, pelas microfissuras presentes no pCBT. Estas observações, baseadas em micrografias como as apresentadas na Figura 6.2., já foram reportadas anteriormente por outros investigadores, nomeadamente por Abt *et al.* (2012) [142], Parton&Verpoest (2005) [34], Prabhakaran *et al.* (2010) [168] e Baets *et al.* (2010) [28].

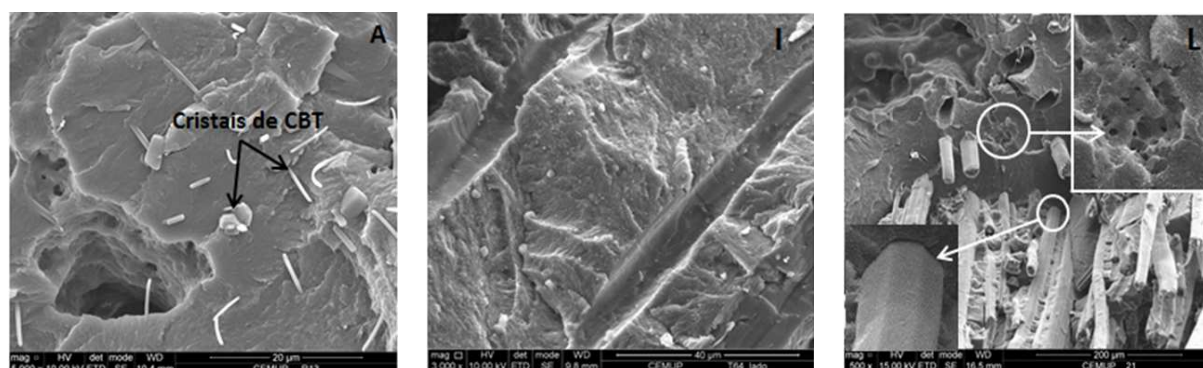


Figura 6.2: Cristais de CBT e presença de porosidades (esquerda), descolamento das fibras de linho e cristais de CBT (centro), porosidades e interface fibra de linho/pCBT (direita).

Apesar dos materiais desenvolvidos apresentarem propriedades inferiores às perspetivadas, tudo indica que as mesmas podem ser francamente melhoradas através:

- De um controlo apertado das condições e dos parâmetros de processamento. Este controlo é fundamental para a obtenção de um pCBT de elevado peso molecular com uma morfologia cristalina adequada;
- Da modificação física e/ou química do pCBT de forma a promover o aumento da sua ductilidade;
- Da aplicação de tratamentos superficiais nas fibras de linho, compatíveis com o processamento reativo de termoplásticos e com fibras de origem vegetal, que proporcionem uma adesão adequada ao pCBT.

6.2. Recomendações para trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos e na experiência adquirida no decorrer deste trabalho de investigação, suportada pela produção científica consultada, sugere-se que em trabalhos futuros se considere:

- A caracterização reológica da resina CBT[®]160;
- A secagem da resina CBT[®]160 num forno a vácuo ou num forno de convecção forçada com desumidificador de ar à entrada do mesmo;
- A caracterização mecânica à tração dos tecidos de linho sujeitados previamente ao ciclo térmico a que são submetidos durante o processamento por RTM;
- A caracterização mecânica das fibras de linho (ensaios de monofilamentos);
- A otimização do equipamento desenvolvido de forma a minimizar as operações manuais e melhorar o controlo dos parâmetros de processamento que, como se pode concluir, têm uma influência decisiva nas propriedades dos materiais produzidos. Neste contexto, saliente-se a influência da taxa de aquecimento da resina nas reações de polimerização e de cristalização que, no processamento a 190 °C, ocorrem em simultâneo;
- A otimização do sistema de controlo de temperatura do molde e a sua sincronização com o da resina, no sentido de reduzir o tempo a que as fibras de linho ficam sujeitas a temperaturas elevadas;

- A injeção assistida por vácuo para melhorar a impregnação das fibras e reduzir o grau de porosidade dos materiais;
- O desenvolvimento de um método que permita o posicionamento mais eficiente das fibras no molde e que reduza o efeito de arrastamento das mesmas durante a fase de injeção. Para o efeito pode ser realizado um estudo mais aprofundado do processo de injeção, com vista à determinação da pressão mínima requerida para o enchimento completo do molde na presença dos diferentes tipos de tecido e em diferentes percentagens, assim como à otimização da localização dos canais de injeção;
- O arrefecimento rápido do molde e a alteração da localização dos canais de injeção de forma a minimizar a sua oposição à contração da resina (que provoca a fissuração das placas) e a facilitar a desmoldação das placas. Deve ainda ser considerada a otimização do sistema de abertura e fecho do molde para um sistema simples e rápido;
- A conceção de um molde com uma cavidade que permita a produção de placas com tamanho adequado à produção de provetes de tração de acordo com a norma ISO 527;
- A produção de placas de pCBT puro variando a taxa de aquecimento da resina de forma a quantificar a influência deste parâmetro nas propriedades físicas e mecânicas do pCBT;
- A caracterização ao impacto do pCBT puro e reforçado;
- A realização de ensaios de GPC para determinação do grau de conversão e do peso molecular do pCBT;
- O estudo da morfologia cristalina do pCBT por técnicas como a análise de difração por raios-X e a microscopia de luz polarizada;
- A realização de tratamento superficial às fibras de linho para aumentar a compatibilidade com a resina CBT. A empresa *Composites Evolution* fornece os tecidos de linho sem tratamento contudo, a pedido do cliente desenvolve e aplica o *sizing* adequado a cada aplicação;
- A modificação química do pCBT de forma a reduzir a sua fragilidade e a contração no molde durante o arrefecimento, por exemplo com resina de epóxido bifuncional [8];
- A possibilidade de testar um sistema reativo bicomponente, onde o catalisador é adicionado à resina CBT durante o processamento. Nesta situação, não existem restrições relativamente ao valor mínimo da taxa de aquecimento da resina no

Conclusões e recomendações para trabalhos futuros

intervalo de temperatura compreendido entre 120 °C e 190 °C [140, 145]. Apesar de este sistema introduzir maior complexidade, quer no equipamento, quer no processamento, permite um maior controlo da janela temporal de impregnação, uma vez que o catalisador só ser adicionado à resina breves instantes antes da injeção.

Bibliografia

- [1] P. Ó. Máirtín, P. McDonnell, M. Connor, R. Eder e C. Ó. Brádaigh, "Process investigation of a liquid PA-12/carbon fibre moulding system," *Composites: Part A*, vol. 32, n.º 7, pp. 915-923, 2001.
- [2] K. V. Rijswijk e H. Bersee, "Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview," *Composites: Part A*, vol. 38, n.º 3, p. 666–681, 2007.
- [3] Fulcrum™ Composites Inc, 2011. [Online]. Available: <http://www.fulcrumcomposites.com>. [Acedido em 29 Julho 2011].
- [4] K. V. Rijswijk, A. A. V. Geenen e H. E. Bersee, "Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part II: Investigation on interfacial bond formation by short beam shear test," *Composites: Part A*, vol. 40, n.º 8, p. 1033–1043, 2009.
- [5] H. Chen, W. Yu e C. Zhou, "Entropically-Driven Ring-Opening Polymerization of Cyclic Butylene Terephthalate: Rheology and Kinetics," *Polymer Engineering & Science*, vol. 52, n.º 1, pp. 91-101, January 2012.
- [6] M. Wakeman, L. Zingraff, P.-E. Bourban, J.-A. Manson e P. Blanchard, "Stamp forming of carbon fibre/PA12 composites – A comparison of a reactive impregnation process and a commingled yarn system," *Composites Science and Technology*, vol. 66, p. 19–35, 2006.
- [7] D. Rouison, M. Sain e M. Couturier, "Resin transfer molding of natural fiber reinforced composites: cure simulation," *Composites Science and Technology*, vol. 64, p. 629–644, 2004.
- [8] D. Rouison, M. Sain e M. Couturier, "Resin transfer molding of hemp fiber composites:

- optimization of the process and mechanical properties of the materials,” *Composites Science and Technology*, vol. 66, p. 895–906, 2006.
- [9] K. D. Sears, R. Jacobson, D. F. Caulfield e J. Underwood, “Reinforcement of Engineering Thermoplastics with High Purity Wood Cellulose Fibers,” em 6th International Conference on Wood fiber- Plastic Composites, Madison, 2001.
- [10] C. Romão, “Estudo do comportamento mecânico de materiais compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais,” Universidade do Porto (F.E.U.P.), Portugal, 2003.
- [11] F. La Mantia e M. Morreale, “Green composites: A brief review,” *Composites: Part A*, vol. 42, pp. 579-588, 2011.
- [12] C. Klason, J. Kubàt e H. Strömvall, “The effect of cellulosic fillers in common thermoplastics. 1. Filling without processing aids or coupling agents,” *International Journal of Polymeric Materials*, vol. 10, p. 159–187, 1984.
- [13] D. F. Caulfield, R. E. Jacobson, K. D. Sears e J. H. Underwood, “Fiber reinforced engineering plastics,” em 2nd International Conference on Advanced Engineered Wood Composites, Orono, 2001.
- [14] R. Jacobson, D. Caulfield, K. Sears e J. Underwood, “Low Temperature Processing of Ultra-Pure Cellulose Fibers into Nylon 6 and Other Thermoplastics,” em Sixth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, Wisconsin, 2001.
- [15] J. Baets, D. M. Dutoit e I. Verpoest, “Toughening of glass fiber reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by addition of polycaprolactone,” *Composites Part A*, vol. 39, n.º 1, p. 13–18, 2008.
- [16] Z. M. Ishak, Y. Leong, M. Steeg e J. Karger-Kocsis, “Mechanical properties of woven glass fabric reinforced in situ polymerized poly(butylene terephthalate) composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 67, p. 390–398, 2007.
- [17] J. Vendramini, C. Bas, G. Merle, P. Boissonnat e N. Alberola, “Commingled Poly(Butylene Terephthalate)/Unidirectional glass Fiber Composites: Influence of The Process Conditions on the Microstructure of Poly(Butylene Terephthalate),” *Polymer*

Composites, vol. 21, n.º 5, pp. 724-732, 2000.

- [18] H. Parton, "Characterisation of the In-Situ Polymerisation Production Process for Continuous Fibre Reinforced Thermoplastics," Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, 2006.
- [19] K. v. Rijswijk, H. Bersee, A. Beukers, S. Picken and A. v. Geenen, "Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties," *Polymer Testing* , vol. 25, p. 392–404, 2006.
- [20] K. v. Rijswijk, H. Bersee, W. Jager and S. Picken, "Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator," *Composites: Part A* , vol. 37, p. 949–956, 2006.
- [21] O. Malek, "Preliminary fatigue Analysis of Anionic Polyamide-6 Composites," Faculty of Aerospace Engineering, Delft University of Technology, Netherlands, 2006.
- [22] P. J. Mallon, M. A. Dweib, S. Saied, A. Chatterjee, J. W. Gillespie, D. Hieider, S. M. Coll, M. Greaney e C. M. Brádaigh, "VARTM&RTM Processing of PBT&PA thermoplastic composites," University Of Limerick, Limerick, Ireland, 2002.
- [23] L. Zingraff, V. Michaud, P.-E. Bourban e J.-A. Manson, "Resin transfer moulding of anionically polymerised polyamide 12," *Composites: Part A* , vol. 36, p. 1675–1686, 2005.
- [24] S. Pillay, U. Vaidya and G. M. Janowski, "Liquid molding of fabric reinforced thermoplastic composites," in *Composites 2006 - Convention and Trade Show*, St. Louis, USA, 2006.
- [25] J. Verrey, M. Wakeman, V. Michaud e J.-A. Manson, "Manufacturing cost comparison of thermoplastic and thermoset RTM for an automotive floor pan," *Composites: Part A* 37, vol. 37, p. 9–22, 2006.
- [26] A. Agirregomezkorta, J. Zurbitu, G. Aretxaga, M. Sarrionandia e J. Aurrekoetxea, "Strain rate effect of interlaminar shear strength of carbon fibre reinforced pCBT and epoxy composites," em ICCM17, Edinburgh, Scotland, 2009.
- [27] J. Verrey, V. Michaud e J.-A. Manson, "Dynamic capillary effects in liquid composite

- moulding with non-crimp fabrics,” *Composites: Part A*, vol. 37, p. 92–102, 2006.
- [28] J. Baets, J. Devaux e I. Verpoest, “Toughening of basalt fiber-reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by a nonisothermal production method,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 29, n.º 2, pp. 70-79, 2010.
- [29] J. Baets, “Toughening of the in-situ polymerized cyclic butyleneterephthalate for use in continuous fiber reinforced thermoplastic composites,” Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2008.
- [30] J. Aurrekoetxea, J. Zurbitu, I. O. Mendibil, A. Agirregomezkorta, M. Sánchez-Soto e M. Sarrionandia, “Effect of superelastic shape memory alloy wires on the impact behavior of carbon fiber reinforced in situ polymerized poly(butylene terephthalate) composites,” *Materials Letters*, vol. 65, p. 863–865, 2011.
- [31] M. M. Davoodi, S. M. Sapuan, D. Ahmad, A. Aidy, A. Khalina e M. Jonoobi, “Effect of polybutylene terephthalate (PBT) on impact property improvement of hybrid kenaf/glass epoxy composite,” *Materials Letters*, vol. 67, pp. 5-7, 2012.
- [32] K. V. Rijswijk e H. Bersee, *Thermoplastic Composite Wind Turbine Blades*, Netherlands, 2006.
- [33] A. Luisier, P. Bourban e J. Manson, “Time–Temperature–Transformation Diagram for Reactive Processing of Polyamide 12,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 81, n.º 4, pp. 963-972, 2001.
- [34] H. Parton e I. Verpoest, “In Situ Polymerization of Thermoplastic Composites Based on Cyclic Oligomers,” *Polymer Composites*, vol. 26, n.º 1, pp. 60-65, 2005.
- [35] Fulcrum™ Composites Inc, “Technical Literature,” Fulcrum™ Composites Inc, 2011. [Online]. Available: <http://www.fulcrumcomposites.com>. [Acedido em 29 Julho 2011].
- [36] A. R. Tripathy, A. Elmoumni, H. H. Winter e W. J. MacKnight, “Effects of Catalyst and Polymerization Temperature on the In-Situ Polymerization of Cyclic Poly(Butylene Terephthalate) Oligomers for Composite Applications,” *Macromolecules*, vol. 38, n.º 3, pp. 709-715, 2005.
- [37] J.-H. Chang, S. J. Kim, Y. L. Joo e S. Im, “Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and

- morphology of the hybrid fibers,” *Polymer*, vol. 45, pp. 919-926, 2004.
- [38] M. Harsch, J. K. Kocsis e A. A. Apostolov, “Crystallization-induced shrinkage, crystalline, and thermomechanical properties of in situ polymerized cyclic butylene terephthalate,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, pp. 1455-1461, 2008.
- [39] T. Abt, M. Sánchez-Soto, S. Illescas e J. Aurrekoetxea, “Toughening of in situ polymerized cyclic butylene terephthalate by addition of tetrahydrofuran,” *Polymer International*, vol. 60, n.º 4, pp. 549-556, 2011.
- [40] Dow Chemical, [Online]. Available: <http://www.dow.com/>. [Acedido em 15 Julho 2008].
- [41] Polygon Co., [Online]. Available: <http://polygoncomposites.com/>. [Acedido em 26 Junho 2008].
- [42] Bemis Manufacturing, [Online]. Available: <http://www.bemismfg.com/>. [Acedido em 27 Junho 2008].
- [43] Inline Fiberglass, [Online]. Available: <http://www.inlinefiberglass.com/>. [Acedido em 26 Junho 2008].
- [44] Top Glass S.P.A., [Online]. Available: <http://www.topglass.it/>. [Acedido em 15 Julho 2008].
- [45] Basf, [Online]. Available: <http://www.basf.com/group/corporate/en/>. [Acedido em 26 Junho 2008].
- [46] Bayer, [Online]. Available: <http://www.bayer.com/>. [Acedido em 13 Julho 2008].
- [47] DSM, [Online]. Available: http://www.dsm.com/en_US/cworld/public/home/pages/home.jsp. [Acedido em 26 Junho 2008].
- [48] K. v. Rijswijk, D. Vlasveld, H. Bersee, A. Beukers e S. Picken, “Process considerations for liquid molding of composites based on anionic polyamide 6,” em 14th International Conference on Composite Materials (ICCM-14), San Diego, USA, 2003.
- [49] K. V. Rijswijk, S. Joncas, O. J. A. Malek, H. E. N. Bersee e A. Beukers, “Vacuum Infused Thermoplastic Composites For Wind Turbine Blades,” em 27th Riso International

Symposium on Materials Science: Polymer Composite Materials for wind Power Turbines, Roskilde, Denmark, 2006.

- [50] K. V. Rijswijk, J. Teuwen, H. Bersee e A. Beukers, "Textile Fiber-Reinforced Anionic Polyamide-6 Composites - Part I: The Vacuum Infusion Process," *Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, n.º 1, pp. 1-10, 2009.
- [51] A. Rigo, G. Fabbri and G. Talamini, "Kinetic study of anionic polymerization of 6-caprolactam by differential calorimetry," *Polymer Letters Edition*, vol. 13, pp. 469-477, 1975.
- [52] Reinforced Plastics - Composites Information Worldwide, "News," [Online]. Available: <http://reinforcedplastics.com>. [Acedido em 2 Fevereiro 2010].
- [53] DSM Fibre Intermediates, "DSM Caprolactam," [Online]. Available: <http://www.dsm.com>. [Acedido em 16 Maio 2008].
- [54] Coronet, "Coronet Meeting Report," em Regional Seminar - Thermoplastic Composites: Hybrid Materials and Processes, EPFL, Lausanne, Switzerland, 2004.
- [55] National University of Ireland, "ME 423 Polymers & Polymer Composites 07/08," [Online]. Available: <http://www.nuigalway.ie/mechbio/downloads/pcclecture3.pdf>. [Acedido em 2 Julho 2008].
- [56] A. Luisier, P.-E. Bourban e J.-A. Manson, "Reaction injection pultrusion of PA12 composites: process and modelling," *Composites: Part A*, vol. 34, p. 583–595, 2003.
- [57] A. Luisier, "In-situ Polymerization of Lactam 12 for liquid Moulding of Thermoplastic Composites," École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland, 2001.
- [58] Z. A. M. Ishak, P. P. Shang e J. Karger-Kocsis, "A modulated DSC study on the in situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 84, p. 637–641, 2006.
- [59] Z. M. Ishak, K. Gatos e J. K. Kocsis, "On the In-Situ Polymerization of Cyclic Butylene Terephthalate Oligomers: DSC and Rheological Studies," *Polymer Engineering and Science*, vol. 46, n.º 6, pp. 743-750, 2006.

- [60] D. Brunelle, J. Bradt, J. Serth-Guzzo, T. Takekoshi, T. Evans, E. Pearce e P. Wilson, "Semicrystalline polymers via ring-opening polymerization: preparation and polymerization of alkylene phthalate cyclic oligomers," *Macromolecules*, vol. 31, n.º 15, pp. 4782-4790, 1998.
- [61] Cyclics Corporation, "Technical library," 2008. [Online]. Available: <http://www.cyclics.com>. [Acedido em 6 Julho 2008].
- [62] D. Brunelle, "Cyclic Oligomer Chemistry," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, p. 1151–1164, 2008.
- [63] Cyclics Corporation; Ahlstrom GlassFibre Oy, "Thermoplastic Composites: Sustainable Technology and wind Energy by Ahlstrom/Cyclics," in *CORONET Regional Seminar*, Dinamarca, 2005.
- [64] M. Steeg, P. Mitschang, P. Chakraborty e T. Hartmann, "Modeling the Viscosity and Conversion of In-Situ Polymerizing PBT Using Empirical Data," em *Seventeenth International Conference on Composite Materials (ICCM-17)*, Edinburgh, 2009.
- [65] S. Miller, "Macrocyclic polymers from cyclic oligomers of Poly(Butylene Terephthalate)," UMI, 1998.
- [66] A. R. Tripathy, E. Burgaz, S. N. Kukureka e W. J. MacKnight, "Poly(butylene terephthalate) nanocomposites prepared by in-situ polymerization," *Macromolecules*, vol. 36, n.º 23, pp. 8593-8595, 2003.
- [67] J. Baets, A. Godara e I. Verpoest, "Toughening of isothermally polymerized cyclic butylene terephthalate for use in composites," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 346-352, 2010.
- [68] D. J. Brunelle, "Cyclic Oligomers of Polycarbonates and Polyesters," em *Cyclic Polymers*, 2nd ed., J. A. Semlyen, Ed., Kluwer Academic Publishers, 2001, pp. 185-228.
- [69] EPL Composite Solutions, "Development of Lightweight, Recyclable Thermoplastic Composite Semi-trailer and Boat Hulls with Enhanced Performance," 2010.
- [70] Cyclics Corporation; Allied Composites Technologies, "Advances in Thermoplastic Composites Using CBT," in *SPE Automotive Composites Conference and Expo*, 2009.

- [71] Star-Better(Beijing) Chemical Materials Corporation, Ltd, "CBT RESINS," 28 Agosto 2010. [Online]. Available: <http://www.starbetter.com/>. [Acedido em 17 Outubro 2011].
- [72] Ahlstrom Glassfibre OY, [Online]. Available: <http://www.ahlstrom.com/en/Pages/default.aspx>. [Acedido em 13 Julho 2008].
- [73] J. Kocsis, P. Shang, Z. Ishak e M. Rösch, "Melting and crystallization of in-situ polymerized cyclic butylene terephthalates with and without organoclay:a modulated DSC study," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 1, n.º 2, p. 60–68, 2007.
- [74] B. Lehmann e J. K. Kocsis, "Isothermal and non-isothermal crystallisation Kinetics of pCBT and PBT- polymers as studied by DSC," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 95, n.º 1, pp. 221-227, 2009.
- [75] F. Desplentere, "Multiscale Modelling of Stochastic Effects in Mould Filling Simulations for Thermoplastic Composites," Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2007.
- [76] T. Schuh, "Renewable Materials for Automotive Applications," em *NaturalL Fibres Performance Forum* , Copenhagen, Denmark, 1999.
- [77] Forest of Peace, "Wood as a Material," [Online]. Available: <http://www.surfco2free.org/>. [Acedido em 15 Março 2011].
- [78] Hempline, "About Hemp," [Online]. Available: <http://www.hempline.com/>. [Acedido em 7 Dezembro 2010].
- [79] P. Mutjé, A. López, M. Vallejos, J. López e V. F., "Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composites," *Composites: Part A*, vol. 38, p. 369–377, 2007.
- [80] K. Esau, *Anatomia das plantas com sementes*, E. Blucher, Ed., 1974, p. 312.
- [81] C. Baillie, Ed., *Green composites: Polymer composites and the environment*, WoodHead publishing Limited, 2004, p. 320.
- [82] R. M. Rowell, A. R. Sanadi, D. F. Caulfield e R. E. Jacobson, "Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities," em *Lignocellulosic- Plastics*

Composites, Brasil, 1997.

- [83] J. S. Han e J. S. Rowell, "Chemical Composition of Fibers," em *Paper and Composites from Agro-Based Resources*, Boca Raton, CRC Lewis Publishers, 1996, pp. 83-134.
- [84] B. Wang, "Pre-Treatment of Flax Fibers for use on Rotationally Molded Biocomposites," University of Saskatchewan, Canadá, 2004.
- [85] S. Taj, A. Munawar e S. Khan, "Natural Fibe-Reinforced Polymer Composites," *The Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*, vol. 44, n.º 2, pp. 129-144, Junho 2007.
- [86] R. M. Rowell, J. S. Han e J. S. Rowell, "Characterization and factors effecting fiber properties," em *Natural Polymers and Agrofibers Composites*, E. Frollini, A. Leão e L. Mattoso, Edits., S. Carlos, Brasil, USP/UNESP e Embrapa, 2000, pp. 115-134.
- [87] R. A. Young, "Fibers, Vegetable," em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 11, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [88] C. M. Clemons e D. F. Caulfield, "Natural Fibers," em *Functional Fillers for Plastics*, M. Xanthos, Ed., Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, p. 451.
- [89] R. Peters, *Textile Chemistry II: Impurities in Fibres*, vol. II, Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1967.
- [90] A. J. Hall, *The standard handbook of textiles*, 8 ed., Newnes-Butterworths, 1975, p. 441.
- [91] J. Summerscales, N. P. Dissanayake, A. S. Virk e W. Hall, "A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements," *Composites: Part A*, vol. 41, p. 1329–1335, 2010.
- [92] Swicofil AG, "Cotton," [Online]. Available: <http://www.swicofil.com/>. [Acedido em 15 Fevereiro 2012].
- [93] W. Yueping, W. Ge, C. Haitao, T. Genlin, L. Zheng, X. Q. Feng, Z. Xiangqi, H. Xiaojun e G. Xushan, "Structures of bamboo fiber for textiles," *Textile Research Journal*, vol. 80, n.º 4, p. 334–343, 2010.
- [94] W. C. Mccrone, "Polarized light microscopy in conservation: A personal perspective,"

- Journal of American Institute of Conservation, vol. 33, n.º 2, pp. 101-114, 1994.
- [95] R. Peters, *Textile Chemistry: The Chemistry of Fibres*, vol. 1, Elsevier Publishing Company, 1963, p. 477.
- [96] M. J. L. Guen e R. H. Newman, "Pulped phormium tenax leaf fibres as reinforcement for epoxy composites," *Composites Part A*, vol. 38, pp. 2109-2115, 2007.
- [97] H. L. Bos., "The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials," Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2004.
- [98] M. A. Sawpan, K. Pickering e A. Fernyhough, "Flexural properties of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites," *Composites: Part A*, vol. 43, n.º 3, pp. 519-526, 2012.
- [99] X. Li, L. G. Tabil e S. Panigrahi, "Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 15, pp. 25-33, 2007.
- [100] J. Holbery e D. Houston, "Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications," *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 58, n.º 11, pp. 80-86, 2006.
- [101] R. M. Rowell, "Chemical modification of agricultural fibers for property enhanced composites," em *Research in industrial application of non food crops I: plant fibres. Proceedings of a seminar, Denmark, Academy of Technical Sciences*, 1995, pp. 49-70.
- [102] J. Gassan e A. K. Bledzki, "Thermal degradation of flax and jute fibers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 82, p. 1417-1422, 2001.
- [103] H. Yang, R. Yan, H. Chen, L. D. Ho e C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, n.º 12-13, p. 1781-1788, 2007.
- [104] J. Orfão, F. Antunes e J. Figueiredo, "Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model," *Fuel*, vol. 78, n.º 3, pp. 349-358, 1999.
- [105] A. R. Martin e L. H. C. Mattoso, "Estudo do comportamento térmico de fibras de sisal e seus componentes através de DSC," em *14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, São Paulo, 2000.

- [106] V. Hornof, K. B.V., J. Valade e J. Fassen, "Effect of lignin content on thermal degradation of wood pulp," *Thermochimica Acta*, vol. 19, n.º 1, pp. 63-68, 1977.
- [107] R. Peters e R. Still, "Some aspects of the degradation of polymers used in textile applications," em *Applied fibre Science*, F. Happey, Ed., Academic Press, 1979, pp. 321-420.
- [108] S. Kalia, B. Kaith e I. Kaur, "Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review," *Polymer Engineering and Science*, vol. 49, n.º 7, pp. 1253-1272, 2009.
- [109] D. Ray, B. K. Sarkar, R. K. Basak e A. K. Rana, "Study of the thermal behavior of alkali-treated jute fibers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 85, pp. 2594-2599, 2002.
- [110] S. Shinoj, R. Visvanathan e S. Panigrahi, "Towards industrial utilization of oil palm fibre: Physical and dielectric characterization of linear low density polyethylene composites and comparison with other fibre sources," *Biosystems Engineering*, vol. 106, pp. 378-388, 2010.
- [111] K. V. d. Velde e E. Baetens, "Thermal and mechanical properties of flax fibres as potential composite reinforcement," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 286, n.º 6, pp. 342-349, 2001.
- [112] B. Wielage, T. Lampke, G. Marx, K. Nestler e D. Starke, "Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene," *Thermochimica Acta*, vol. 337, pp. 169-177, 1999.
- [113] L. B. Manfredi, E. S. Rodríguez, M. Wladyka-Przybylak e A. Vázquez, "Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, pp. 255-261, 2006.
- [114] J. Gassan, I. Mildner e A. Bledzki, "Influence of Fibre Structure Modification on Mechanical Properties of Flax Fibre-Epoxy Composites," *Mechanics of Composite Materials*, vol. 35, pp. 435-440, 1999.
- [115] L. Liu, J. Yu, L. Cheng e X. Yang, "Biodegradability of poly(butylene succinate) (PBS) composite reinforced with jute fibre," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, pp.

90-94, 2009.

- [116] Daimler, “Renewable primary products,” [Online]. Available: <http://media.daimler.com/>. [Acedido em 4 Julho 2011].
- [117] Reinforced Plastics, “Thermoplastic composites – recyclable and fast to process,” Maio/Junho 2011.
- [118] Lotus Cars, “Lotus Eco Elise,” [Online]. Available: <http://www.lotuscars.com/>. [Acedido em 7 Julho 2011].
- [119] Carscoop, “Lotus Eco Elise Concept with Hemp Body Panels!,” [Online]. Available: <http://carscoop.blogspot.com/>. [Acedido em 7 Julho 2011].
- [120] Motive Industries Inc., “Motive's Biocomposite Car,” [Online]. Available: <http://www.motiveind.com>. [Acedido em Julho 2011].
- [121] “Urge Bike launched the first headset in natural fiber,” Urge Bike, [Online]. Available: <http://www.endurotribe.com>. [Acedido em 2 Junho 2011].
- [122] Modcell, “BaleHaus@Bath,” Modcell, University of Bath, [Online]. Available: <http://www.modcell.com/projects/balehaus-at-bath/>. [Acedido em 12 Julho 2011].
- [123] Studio Aisslinger, “Hemp Chair,” Moroso, [Online]. Available: <http://www.aislinger.de/>. [Acedido em 5 Janeiro 2012].
- [124] G. Sèbe, N. S. Cetin, C. S. Hill e M. Hughes, “RTM hemp fibre-reinforced polyester composites,” *Applied Composite Materials*, vol. 7, pp. 341-349, 2000.
- [125] R. Rowell, J. O’Dell, R. K. Basak e M. Sarkar, “Applications of jute in Resin Transfer Molding,” em *International Seminar on Jute and allied Fibres: Changing Global Scenario*, Calcutta, India, 1997.
- [126] R. Joffe, L. Wallström e L. Berglund, “Natural fiber composites based on flax - matrix effects,” em *International Scientific Colloquium - Modelling for Saving Resources*, Riga, 2001.
- [127] J. Baets, A. Godara, J. Devaux e I. Verpoest, “Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites,” *Composites: Part A*, vol. 39, p. 1756–1761, 2008.

- [128] Brüggemann Chemical, [Online]. Available: <http://www.brueggemann.com/>. [Acedido em 18 Maio 2008].
- [129] Cyclics Corporation, 2008. [Online]. Available: <http://www.cyclics.com>. [Acedido em 20 Maio 2008].
- [130] Agrofibre SAS, [Online]. Available: <http://www.agrofibre.com/>. [Acedido em 9 Outubro 2008].
- [131] “TeelGRT,” [Online]. Available: <http://www.teel-grt.com>. [Acedido em 2 Outubro 2008].
- [132] International Fiber Corporation, [Online]. Available: <http://www.ifcfiber.com>. [Acedido em 2 Outubro 2008].
- [133] HempFlax BV, [Online]. Available: <http://www.hempflax.com>. [Acedido em 3 Outubro 2008].
- [134] Hemcore Hemp Fibres, [Online]. Available: <http://www.hemcore.co.uk>. [Acedido em 3 Outubro 2008].
- [135] EIHA – European Industrial Hemp Association, [Online]. Available: <http://www.eiha.org>. [Acedido em 10 Outubro 2008].
- [136] Bast Fibers LLC , [Online]. Available: <http://www.bastfibersllc.com>. [Acedido em 3 Outubro 2008].
- [137] Celesa , [Online]. Available: <http://www.celesa-pulp.com/>. [Acedido em 10 Outubro 2008].
- [138] NPSP Composites , [Online]. Available: <http://www.npsp.nl/>. [Acedido em 26 Julho 2010].
- [139] Composites Evolution, “Biotex,” [Online]. Available: <http://www.compositesevolution.com>. [Acedido em 8 Setembro 2010].
- [140] S. J. Winckler e T. Takekoshi, “Blend Material Including Macrocyclic Polyester Oligomers and Processes for Polymerizing the Same”. US/NY Patente US 6,369,157 B1, 9 April 2002.

- [141] Cyclics Corporation, [Online]. Available: <http://www.cyclics.com/>. [Acedido em 2 Dezembro 2011].
- [142] T. Abt, M. Sánchez-Soto e A. M. Ilarduya, "Toughening of in-situ polymerized cyclic butylene terephthalate by chain extension with a bifunctional epoxy resin," *European Polymer Journal*, vol. 48, pp. 163-171, 2012.
- [143] S. J. Winckler e T. Takekoshi, "Macrocyclic Polyester Oligomers and Processes for Polymerizing the Same". US/NY Patente US 6,639,009 B2, 28 October 2003.
- [144] H. Parton, J. Baets, P. Lipnik, B. Goderis, J. Devaux e I. Verpoest, "Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites," *Polymer*, vol. 46, p. 9871–9880, 2005.
- [145] A. Doyle, J. Lee, E. Archer, K. Doyle, P. Feerick, S. Coll, C. O Bradaigh, A. Murtagh, P. Mallon e W. Stanley, "Composites articles comprising in-situ-polymerisable thermoplastic material and processes". Ireland Patente EP 1 880 833 A1, 23 Janeiro 2008.
- [146] A. R. Tripathy, W. J. MacKnight e S. N. Kukureka, "In-situ copolymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers and epsilon-caprolactone," *Macromolecules*, vol. 37 , n.º 18, pp. 6793-6800, 2004.
- [147] A. R. Tripathy, W. Chen, S. N. Kukureka e W. J. MacKnight, "Novel poly(butylene terephthalate)/poly(vinyl butyral) blends prepared by in situ polymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers," *Polymer*, vol. 44, p. 1835–1842, 2003.
- [148] A. Alavudeen, M. Thiruchitrambalam, N. Venkateshwaran e A. Athijayamani, "Review of natural fiber reinforced woven composite," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 27, n.º 2, pp. 146-150 , 2011.
- [149] G. Cristaldi, A. Latteri, G. Recca e G. Cicala, "Composites Based on Natural Fibre Fabrics," em *Woven Fabric Engineering*, P. D. Dubrovski, Ed., Sciyo, 2010, p. 414.
- [150] A. C. Tripathy, "Characterization of flax fibres and the effect of different drying methods for making biocomposites," *University of Saskatchewan*, 2009.
- [151] A. K. Bledzki, M. Lucka, A. A. Mamun e J. Michalsky, "Biological and Electrical

- resistance of Acetylated Flax Fibre Reinforced Polypropylene Composites,” *BioResources*, vol. 4, n.º 1, pp. 111-126, 2009.
- [152] B. R. Guduri, H. Semosa e Y. Z. Meng, “Green composites from Woven Flax Fiber and Bio-copolyester,” em 17th International Conference on Composite Materials (ICCM-17), Edinburgh, UK, 2009.
- [153] R. Orazi, “The effect of plasma treatment on flax fibres,” University of Saskatchewan, Saskatoon, 2008.
- [154] Casa da Moeda, S.A., Regras técnicas das instalações elétricas de baixa tensão (Decreto-Lei), Imprensa Nacional - Casa da Moeda (I.N.C.M.), Ed., Casa da Moeda, S.A., 2010, p. 242.
- [155] RS Amidata, S.A., “Calentadores de cartucho - Documentação Técnica,” Neutral, [Online]. Available: <http://docs-europe.electrocomponents.com/webdocs/001b/0900766b8001ba78.pdf>. [Acedido em 5 Dezembro 2009].
- [156] RS Amidata, S.A., “Relés de estado sólido - Documentação técnica,” [Online]. Available: <http://docs-europe.electrocomponents.com/webdocs/0b69/0900766b80b69c75.pdf>. [Acedido em 5 Dezembro 2009].
- [157] RS Amidata, S.A., “Termostatos - Documentação técnica,” [Online]. Available: <http://docs-europe.electrocomponents.com/webdocs/0c02/0900766b80c0200d.pdf>. [Acedido em 5 Dezembro 2009].
- [158] K. Ogata, *Modern Control Engineering*, 5th ed., Prentice Hall, Inc., 2010, p. 894.
- [159] J. Mihalich, “Hybrid Processes for Thermoplastic Composites,” em 11 th Annual SPE Automotive Composites Conference & Exhibition (ACCE), Troy, Michigan, USA, 2011.
- [160] S. A. Samsudin, “The Thermal Behaviour and Isothermal Crystallisation of Cyclic Poly (Butylene Terephthalate) and its Blends,” University of Birmingham, United Kingdom, 2010.
- [161] G. Romhány, J. Vígh, R. Thomann, J. K. Kocsis e I. E. Sajó, “pCBT/MWCNT Nanocomposites Prepared by In situ Polymerization of CBT After Solid-Phase High-

- Energy Ball Milling of CBT with MWCNT," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 296, pp. 544-550, 2011.
- [162] D. Santos, "Influência das pentosanas nas propriedades funcionais do glúten e amido de trigo," Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
- [163] M. H. Casimiro, J. P. Leal, M. H. Gil e C. A. N. Castro, "Análise Calorimétrica aplicada a Polímeros Biológicos. Parte I: Fundamentos Teóricos," *Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, n.º 98, pp. 29-35, 2005.
- [164] Colorado State University - Department of Chemistry, "Application Resources: Thermal Analysis - TA training presentations on DSC at CSU," [Online]. Available: <http://www1.chm.colostate.edu/Files/CIFDSC/dsc2000.pdf>. [Acedido em 15 Março 2010].
- [165] R. Wittkowski, J. Ruther, H. Drinda e F. Rafiei-Taghanaki, "Formation of smoke flavor compounds by thermal lignin degradation," em *ACS Symposium Series 490*, Washington DC, 1992.
- [166] G. Lanciano, A. Greco, A. Maffezzoli e L. Mascia, "Effects of thermal history in the ring opening polymerization of CBT and its mixtures with montmorillonite on the crystallization of the resulting poly(butylene terephthalate)," *Thermochimica Acta*, vol. 493, pp. 61-67, 2009.
- [167] C.-M. Wu e C.-W. Jiang, "Crystallization and Morphology of Polymerized Cyclic Butylene Terephthalate," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 1127-1134, 2010.
- [168] R. T. D. Prabhakaran, T. L. Andersen e A. Lystrup, "Glass/CBT laminate processing and quality aspects," em *The 10th International Conference on Flow Processes in Composite Materials (FPCM10)*, Ascona, 2010.
- [169] ISO 14125, Fibre reinforced plastic composites - Determination of flexural properties, 1998.
- [170] ISO 178, Plastics - Determination of flexural properties, 2010.
- [171] ISO 527, Plastics- Determination of Tensile Properties, 1996/1997.

- [172] “Técnicas de caracterização de revestimentos finos,” [Online]. Available: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/5/Cap%C3%ADulo%204.pdf>. [Acedido em 15 Março 2012].
- [173] Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) , “Laboratório de Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microanálise por Raios-X,” [Online]. Available: <http://www.cemup.up.pt/index.html>. [Acedido em 15 Março 2012].
- [174] J. K. Kocsis, D. Felhős, T. Bárány e T. Czigány, “Hybrids of HNBR and in situ polymerizable cyclic butylene terephthalate (CBT) oligomers: properties and dry sliding behavior,” *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 2, n.º 7, p. 520–527, 2008.
- [175] E. Mader, S.-L. Gao, P. Rosemarie e J. Wang, “Investigation on adhesion, interphases, and failure behaviour of cyclic butylene terephthalate (CBT)/glass fiber composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 67, p. 3140–3150, 2007.
- [176] “Encyclopedia Britannica,” 2012. [Online]. Available: <http://www.britannica.com>. [Acedido em 12 Março 2012].
- [177] S. Yadav, V. Gupta e A. Bandyopadhyay, “ Investigations on measurement un-certainty and stability of pressure dial gauges and transducers,” *Measurement Science Review*, vol. 10 , n.º 4, pp. 130-135, 2010.
- [178] M. Wollerdorfer e H. Bader, “Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers,” *Industrial Crops and Products*, vol. 8, p. 105–112, 1998.
- [179] B. v. Voorn, H. Smit, R. Sinke e B. d. Klerk, “Natural Fibre Reinforced Sheet Moulding Compound,” *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, pp. 1271-1279, 2001.
- [180] R. Vieira, “Estudo da Eficiência e Durabilidade de Diversos Métodos de Fixação de Produtos Antimicrobianos em Fibras Celulósicas,” *Universidade do Minho, Minho*, 2006.
- [181] I. Verpoest, “Thermoplastic composites:challenges for an even brighter future,” em *Momentum Workshop*, 2008.
- [182] K. V. d. Velde e P. Kiekens, “Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced

- composites,” *Composite Structures*, vol. 54, pp. 355-360, 2001.
- [183] A. Thygesen, A. B. Thomsen, G. Daniel e H. Lilholt, “Comparison of hemp fibres with glass fibres for wind power turbines; effect of composite density,” em *Proceedings of the 27th Riso International Symposium on Materials Science: Polymer Composite Materials for Wind Power Turbines*, Roskilde, Dinamarca, 2006.
- [184] P. M. Smith e M. P. Wolcott, “Opportunities for wood/natural fiber-plastic composites in residential and industrial applications,” *Forest Products Journal*, vol. 56, n.º 3, pp. 4-11, MARCH 2006.
- [185] R. M. Rowell, “Potentials for Jute Based Composites,” em *Indian Jute Perspectives*, New Delhi, 1997.
- [186] R. M. Rowell, “Composite Materials from Agricultural Resources,” em *Research in industrial application of non food crops, I: plant fibres. Proceedings of a seminar*, Denmark, Academy of Technical Sciences, 1995, pp. 27-41.
- [187] R. M. Rowell, “Chemical Modification of Agro-Resources for Property Enhancement,” em *Paper and Composites from Agro-Based Resources*, CRC Press, 1996, pp. 351-375.
- [188] R. M. Rowell, “Agro-fiber based composites: exploring the limits,” em *18th Risø International Symposium on Materials Science: Polymeric Composites - Expanding the Limits*, Roskilde, Denmark, 1997.
- [189] R. Rowell, B. Dawson, Y. Hadi, D. Nicholas, T. Nilsson, D. Plackett, R. Simonson e M. Westin, “Worldwide In-Ground Stake Test of Acetylated Composite Boards,” em *28th Annual Meeting*, Whistler, Canada, 1997.
- [190] R. Rowell, “Opportunities for Composites from Agro-Based Resources,” em *Paper and composites from agro-based resources*, CRC Lewis Publishers, 1996, pp. 249-268.
- [191] M. Richardson e Z. Zhang, “Experimental investigation and flow visualisation of the resin transfermould filling process for non-woven hemp reinforced phenolic composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, p. 1303–1310, 2000.
- [192] K. Pang, R. Kotek e A. Tonelli, “Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters,” *Progress in Polymer Science*, vol. 31 , p. 1009–1037, 2006.

- [193] C. Mayer, X. Wang e M. Neitzel, "Polymer flow and impregnation in continuous manufacturing of textile reinforced thermoplastic composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 29, n.º 7, pp. 783-793, 1998.
- [194] M. L. D. Lorenzo e M. C. Righetti, "Crystallization of Poly(Butylene Terephthalate)," *Polymer Engineering and Science*, vol. 43, n.º 12, pp. 1889-1894, 2003.
- [195] Y. Liu, Y.-F. Wang, T. G. Gerasimov, K. H. Heffner e J. P. Harmon, "Thermal Analysis of Novel Underfill Materials with Optimum Processing Characteristics," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 98, p. 1300–1307, 2005.
- [196] J. Karger-Kocsis e Z. Zhang, "Structure-property relationships in nanoparticle/semicrystalline thermoplastic composites," em *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*, G. H. Michler e C. F. Baltá, Edits., CRC Press, 2005, pp. 553-602.
- [197] K. Kaltenegger, X. Kornmann, J. Rocks e R. Weder, "Electrical insulation system based on poly (butylene terephthalate)". Patente EP 1 775 735 A1, 18 04 2007.
- [198] S. Joshi, L. Drzal, A. Mohanty e S. Arora, "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?," *Composites: Part A*, vol. 35, p. 371–376, 2004.
- [199] Z. Jiang, S. Siengchin, L.-M. Zhou, M. Steeg e J. K. Kocsis, "Poly(butylene terephthalate)/silica nanocomposites prepared from cyclic butylene terephthalate," *Composites: Part A*, vol. 40, pp. 273-278, 2009.
- [200] S. C. Jana e A. Prieto, "Natural fiber composites of high-temperature thermoplastic polymers: effects of coupling agents," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, p. 2168–2173, 2002.
- [201] R. E. Jacobson e D. F. Caulfield, "Hybrid Composites: Combining Cellulose Fibers and Wollastonite Mineral Fibers into a Nylon 6 Matrix," em *The Seventh International Conference on Woodfiber- Plastic Composites*, Wisconsin, USA, 2003.
- [202] J. S. Han, T. Mianowski e Y.-y. Lin, "Validity of Plant Fiber Length Measurement - A Review of Fiber Length Measurement Based on Kenaf as a Model," em *Kenaf Properties, Processing and Products*, Mississippi State University, Ag & Bio

Engineering, 1999, pp. 149-167.

- [203] J. S. Han, "Properties of Nonwood Fibers," em Korean Society of Wood Science and Technology Annual Meeting, Seoul, Korea, 1998.
- [204] J. S. Han e T. A. Rymasz, "Determining the Minimum Conditions for Soda-AQ Pulping of Kenaf Bast, Core, and Whole Stalk Fibers," em Second Annual American Kenaf Society Conference - Fiber For Our Future, San Antonio, Texas, 1999.
- [205] W. Garner, Textile Laboratory Manual: Fibres, 3rd ed. ed., vol. 5, London: Heywood Books, 1967, p. 264.
- [206] J. Gabbert e R. Hedrick, "Advances in systems utilizing NyRIM block copolymer for reaction injection molding," Polymer Process Eng, vol. 4, pp. 359-373, 1986.
- [207] W. D. ELLIS e J. L. O'DELL, "Wood-Polymer Composites Made with Acrylic Monomers, Isocyanate, and Maleic Anhydride," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 73, pp. 2493-2505, 1999.
- [208] N. P. Dissanayake, "Life cycle assessment of flax fibres for the reinforcement of polymer matrix composites," University of Plymouth, School of Marine Science and Engineering, Plymouth, U.K., 2011.
- [209] A. Bledzki, V. Sperber e O. Faruk, "Natural and wood fibre reinforcement in polymers," Sally Humphreys, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2002.
- [210] A. Bledzki e J. Gassan, "Composites reinforced with cellulose based fibres," Progress in Polymer Science, vol. 24, p. 221-274, 1999.
- [211] International Manufacturing Centre - University of Warwick, [Online]. Available: <http://www.worldfirsttracing.co.uk>. [Acedido em 8 Julho 2011].
- [212] Pole Europeen de Plasturgie, "Les fibres naturelles végétales comme élément de différenciation," em Go Plast, Angers, France, 2007.
- [213] The Institute of Materials, Minerals and Mining, [Online]. Available: <http://www.iom3.org>. [Acedido em 8 Julho 2011].
- [214] EcoComposites, [Online]. Available: <http://www.ecocomposites.net/>. [Acedido em 8 Julho 2011].

- [215] C. Clemons, D. Caulfield e A. Giacomini, "Dynamic Fracture Toughness of Cellulose-Fiber-Reinforced Polypropylene: Preliminary Investigation of Microstructural Effects," *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 31, n.º 4, pp. 367-378, 1999.
- [216] C. Clemons, A. Giacomini e D. Caulfield, "Microstructure and dynamic fracture toughness of polypropylene reinforced with cellulosic fiber," em *ANTEC '98: Plastics on My Mind*, Atlanta, Georgia, 1998.
- [217] National Composite Center, [Online]. Available: <http://www.compositecenter.org>. [Acedido em 25 Janeiro 2011].
- [218] Museeuw Bikes, "Bikes," Museeuw Bikes, [Online]. Available: <http://en.museeuw bikes.be/>. [Acedido em 12 2011 Julho].
- [219] Fulcrum Composites Inc., "<http://fulcrumcomposites.com/literature/overview.pdf>," 2010. [Online]. Available: <http://www.fulcrumcomposites.com>. [Acedido em 3 Abril 2011].
- [220] FAO, "International Year of Natural Fibres 2009," [Online]. Available: <http://www.naturalfibres2009.org>. [Acedido em 12 Julho 2011].
- [221] S. Alix, S. Marais, C. Morvan e L. Lebrun, "Biocomposite materials from flax plants: preparation and properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, pp. 1793-1801, 2008.
- [222] C. E. Bakis, L. C. Bank, V. L. Brown, E. Cosenza, J. F. Davalos, J. J. Lesko, A. Machida, S. H. Rizkalla e T. C. Triantafillou, "Fiber reinforced polymer composites for construction—state-of-the-art review," *Journal of Composites for Construction*, vol. 6, pp. 73-87, Maio 2002.
- [223] D. Bank, P. Cate e M. Shoemaker, "pCBT: A New Material for High Performance Composites in Automotive Applications," em *4th Annual SPE Automotive Composites*, Troy, Michigan, USA, 2004.
- [224] A. K. Bledzki, O. Faruk e V. E. Sperber, "Cars from bio-fibres," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 291, n.º 5, pp. 449-457, 2006.
- [225] R. R. Burch, R. R. Lustig e M. Spinu, "Synthesis of cyclic Oligoesters and their rapid

- polymerization to high molecular weight,” *Macromolecules*, vol. 33, n.º 14, pp. 5053-5064, 2000.
- [226] D. F. Caulfield, N. Stark, D. Feng e A. R. Sanadi, “Dynamic and Mechanical Properties of Agro-fiber Based Composites,” em *Progress in woodfibre plastic Composites - Emergence of a New Industry*, Ontário, 1998.
- [227] D. F. Caulfield, R. E. Jacobson, K. D. Sears e J. H. Underwood, “Wood pulp fibres as reinforcements for high-melting engineering thermoplastics for “under-the-hood” automotive applications,” em *Polymer Processing Society*, Montreal, Canada, 2001.
- [228] D. J. Brunelle, “Synthesis and Polymerization of Cyclic Polyester Oligomers,” em *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, J. Scheirs e T. E. Long, Edits., John Wiley & Sons, 2003, pp. 117-139.
- [229] M. Chen e C.-T. Chung, “Crystallinity of isothermally and nonisothermally cristallized poly(ether ether ketone) composites,” *Polymer Composites*, vol. 19, n.º 6, pp. 689-697, December 1998.
- [230] R. S. Davé, R. L. Kruse, L. R. Stebbins e K. Udipi, “Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 2. Kinetics,” *Polymer*, vol. 38, n.º 4, pp. 939-947, 1997.
- [231] M. M. Davoodi, S. M. Sapuan, A. Ali, D. Ahmad e A. Khalina, “Thermoplastic impact property improvement in hybrid natural fibre epoxy composite bumper beam,” em *9th National Symposium on Polymeric Materials (NSPM 2009)*, Malaysia, 2010.
- [232] A. Derdouri, J. Tatibouet e P. Sammuf, “Rheological and Ultrasonic Monitoring of the In-situ Polymerization of Cyclic Butylene Terephthalate,” em *XVth International Congress on rheology - The Society of Rheology 80th Annual Meeting*, Monterey, California, 2008.
- [233] B. English, P. Chow e D. S. Bajwa, “Processing into Composites,” em *Paper and Composites from Agro-Based Resources*, Boca Raton, CRC Lewis Publishers, 1996, pp. 269-299.
- [234] L. Frommann, G. Ziegmann e J.-N. Doerr, “Natural fiber reinforced composite structures for dynamic loaded applications,” *The Nordic Textile Journal*, pp. 79-84, 2004.

- [235] J. Gassan e A. K. Bledzki, "Alkali Treatment of Jute Fibers: Relationship Between Structure and Mechanical Properties," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, p. 623–629, 1999.
- [236] C. Hakmé, I. Stevenson, A. Maazouz, P. Cassagnau, G. Boiteux e G. Seytre, "In situ monitoring of cyclic butylene terephthalate polymerization by dielectric sensing," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, p. 4362–4365, 2007.
- [237] F. Henninger e K. Friedrich, "Thermoplastic filament winding with online-impregnation. Part A: process technology and operating efficiency," *Composites: Part A*, vol. 33, p. 1479–1486, 2002.
- [238] H. Júnior, V. Agopyan e L. Oliveira, "Estudo da microestrutura das fibras vegetais e de suas aplicações sobre o desempenho de compósitos cimentícios," *Revista Engenharia Agrícola*, pp. 113-124, Setembro 1997.
- [239] A. H. Khalil, M. S. Alwani e A. Omar, "Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malaysian plant waste fibers," *Bioresources*, vol. 1, n.º 2, pp. 220-232, 2006.
- [240] A. L. Leao, R. Rowell e N. Tavares, "Applications of natural fibers in automotive industry in Brasil - Thermoforming process," em *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials - Emerging Technologies and Business Opportunities. Proceedings of the Fourth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials.*, Plenum Press, 1998, pp. 755-761.
- [241] A. Luisier, P.-E. Bourban e J.-A. E. Manson, "Initiation Mechanisms of an Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactam-12," *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 40, p. 3406–3415, 2002.
- [242] R. Mahlberg, H. E.-M. Niemi, F. S. Denes e R. M. Rowell, "Application of AFM on the Adhesion Studies of Oxygen-Plasma-Treated Polypropylene and Lignocellulosics," *Langmuir*, vol. 15, n.º 8, pp. 2985-2992, 1999.
- [243] R. Maleva, O. Ishtinakova, R. Nikolov e C. Djambova, "Kinetics of Polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of inorganic additives," *European Polymer Journal*, vol. 34, n.º 8, pp. 1061-1067, 1998.

- [244] G. I. Mantanis, R. A. Young e R. M. Rowell, "Swelling of compressed cellulose fiber webs in organic liquids," *Cellulose*, vol. 2, pp. 1-22, 1995.
- [245] J. Mihalich, "Prodution of class-8 truck trailer bed using pCBT, thermoplastic prepreg and and vaccum bag processing," em 10th-Annual SPE Automotive Composites Conference & Exhibition (ACCE), Troy, Michigan, U.S.A., 2010.
- [246] L. Y. Mwaikambo e M. P. Ansell, "Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, p. 2222–2234, 2002.
- [247] J. L. O'Dell, "Natural fibers in resin transfer molded composites," em The 4th International Conference on Woodfiber- Plastic Composites, Madison, Wisconsin, 1997.
- [248] N. Pantelelis e G. Maistros, "Process monitoring of thermoplastic reactive composite moulding using durable sensors," em SAMPE 2007, Baltimore, 2007.
- [249] N. Peek, "Rapid Prototyping of Green Composites," Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts , 2010.
- [250] T. Powell, S. Panigrahi, J. Ward, L. G. Tabil, W. J. Crerar e S. Sokansanj, "Engineering Properties of Flax Fiber and Flax Fiber-Reinforced thermoplastic in Rotational molding," em ASAE/CSAE North-Central Intersectional Meeting, Saskatchewan, 2002.
- [251] A. K. Rana, A. Mandal, B. Mitra, R. Jacobson, R. Rowell e A. N. Banerjee, "Short Jute Fiber-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Compatibilizer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, pp. 329-338, 1998.
- [252] U. Riedel e J. Nickel, "Applications of Natural Fiber Composites for Constructive Parts in Aerospace, Automobiles, and Other Areas," *Biopolymers Online*, 2005.
- [253] K. V. Rijswijk, S. Lindstedt, D. Vlasveld, H. Bersee e A. Beukers, "Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites," *Polymer Testing*, vol. 25, p. 873–887, 2006.
- [254] R. M. Rowell, "A New Generation of Composite Materials from Agro-Based Fiber," em

- Polymers and other advanced materials: Emerging technologies and business opportunities. Proceedings of the 3d international conference on frontiers of polymers and advanced materials., Kuala Lumpur, Malaysia, 1995.
- [255] R. M. Rowell e H. P. Stout, "Jute and Kenaf," em Handbook of fiber chemistry, 2nd ed., New York, Marcel Dekker, Inc, 1998, pp. 465-504.
- [256] R. M. Rowell, D. F. Caulfield, G. Chen, W. D. Ellis, R. E. Jacobson, S. E. Lange, R. Schumann, A. R. Sanadi, J. J. Balatinecz e M. Sain, "Recent Advances In Agro-Fiber/Thermoplastic Composites," em 2nd International Symposium on Natural Polymers and Composites - ISNaPol/98, Atibaia, Brazil, 1998.
- [257] R. M. Rowell, "State of the Art and Future Development of Bio-Based Composite Science And Technology Towards The 21ST Century," em 4th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium, Indonesia, 1998.
- [258] A. R. Sanadi, D. F. Caulfield e R. E. Jacobson, "Agro-Fiber Thermoplastic Composites," em Paper and Composites from Agro-Based Resources, Boca Raton, CRC Press: Lewis Publishers, 1997, pp. 377-401.
- [259] A. R. Sanadi, D. F. Caulfield e R. E. Jacobson, "Renewable Agricultural Fibers as Reinforcing Fillers in Plastics: Mechanical Properties of Kenaf Fiber–Polypropylene Composites," Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 34, pp. 1889-1896, 1995.
- [260] A. R. Sanadi, D. F. Caulfield, N. M. Stark e C. C. Clemons, "Thermal and mechanical analysis of lignocellulosic-polypropylene composites," em 5th International Conference on Woodfiber- Plastic Composites, Madison, Wisconsin, 1999.
- [261] K. D. Sears, R. Jacobson, D. F. Caulfield e J. Underwood, "Reinforcement of Engineering Themoplastics," em 6th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Wisconsin, USA, 2001.
- [262] N. Sgriccia e M. Hawley, "Thermal, morphological, and electrical characterization of microwave processed natural fiber composites," Composites Science and Technology, vol. 67, p. 1986–1991, 2007.
- [263] A. Singh, C. Saunders, V. Lopata, T. Czikovszky, G. Boyer e W. kremers, "Process for

the Preparation of Cellulosic Fibre Reinforced Thermoplastic Composite materials".
Canadá/Ontário Patente WO 92/07022, 30 Abril 1992.

- [264] K. Udipi, R. S. Davé, R. L. Kruse e L. R. Stebbins, "Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: I. Chemistry and some recent findings," *Polymer* , vol. 38, n.º 4, pp. 927-938, 1997.
- [265] G. I. Williams e R. P. Wool, "Composites from Natural Fibers and Soy Oil Resins," *Applied Composite Materials*, vol. 7, p. 421–432, 2000.
- [266] J. A. Youngquist, A. M. Krzysik, P. Chow e R. Meimban, "Properties of Composite Panels," em *Paper and Composites from Agro-Based Resources*, R. M. Rowell, R. A. Young e J. K. Rowell, Edits., CRC Press, 1996, p. 464.
- [267] W. Smith, *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*, 3ª ed., McGraw-Hill, 1998.
- [268] R. M. Rowell, "Composites from Agri-Based Resources," em *The Use of Recycled Wood and Paper in Building Applications*, Madison, Wisconsin, 1997.
- [269] J. Gassan e A. K. Bledzki, "Possibilities to Improve the Properties of Natural Fiber Reinforced Plastics by Fiber Modification – Jute Polypropylene Composites," *Applied Composite Materials*, vol. 7, p. 373–385, 2000.
- [270] M. Moura, A. Morais e A. Magalhães, *Materiais Compósitos: Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*, Porto: Publindústria, 2005, p. 369.

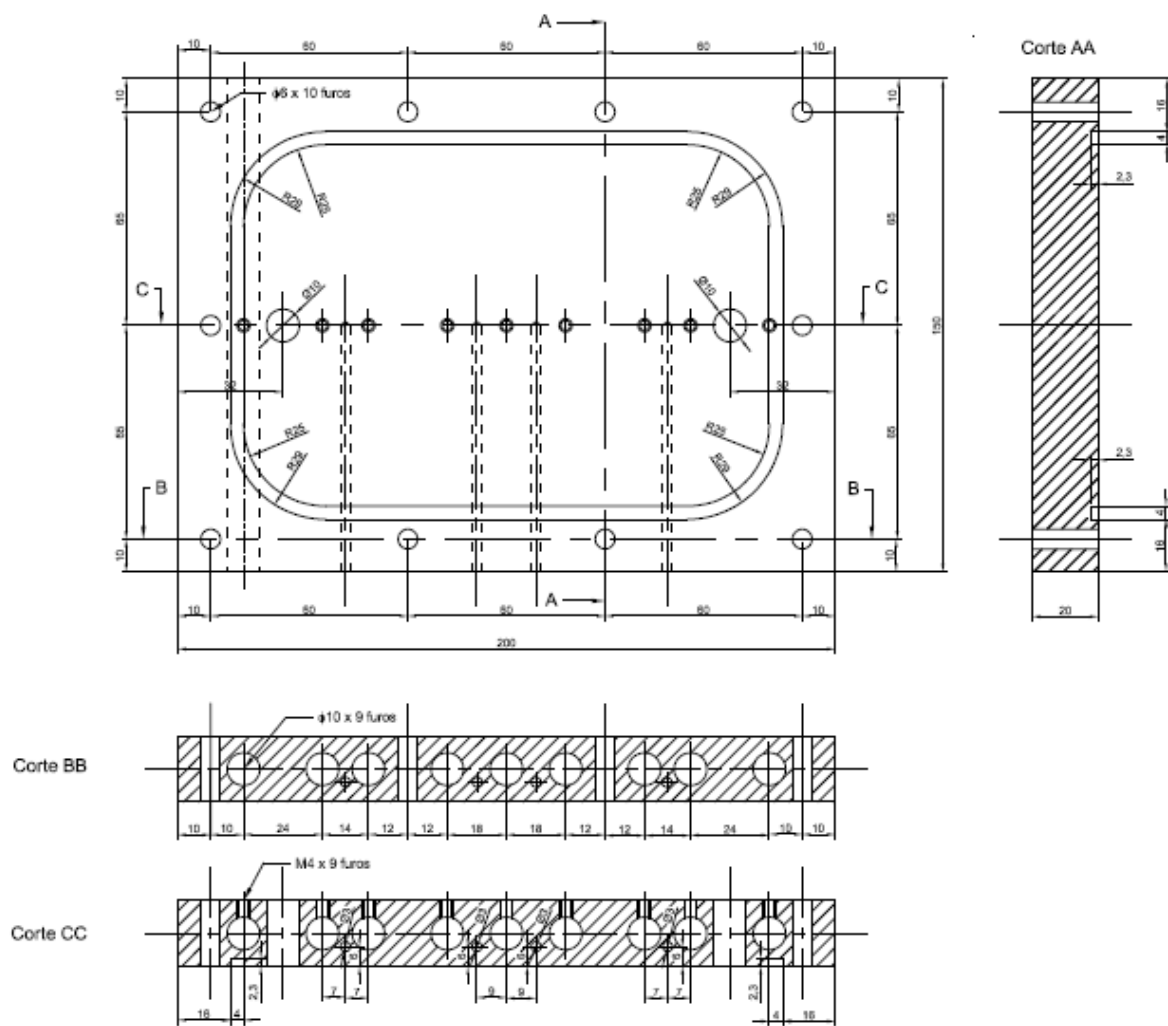
Anexos

ANEXO I

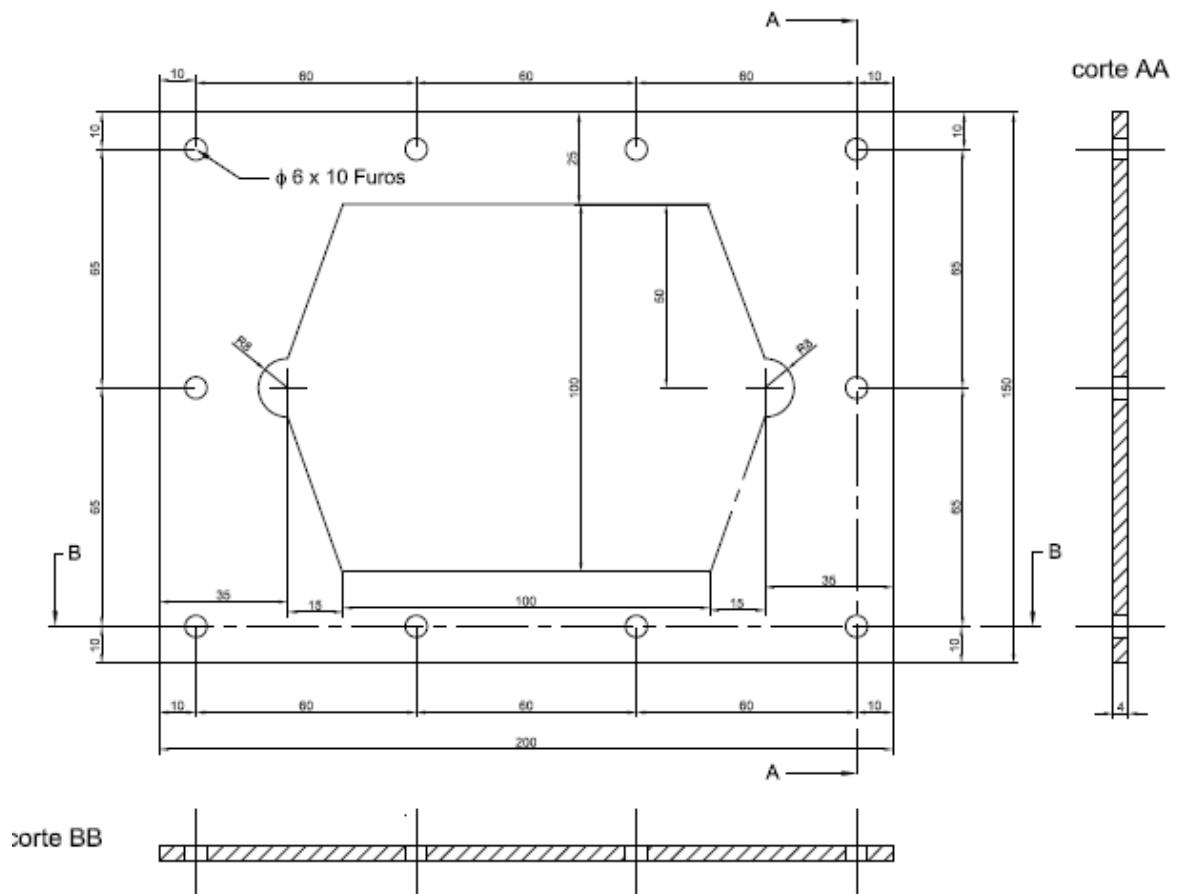
MOLDE: Desenhos, determinação da potência de aquecimento e estudo térmico

DESENHOS DO MOLDE

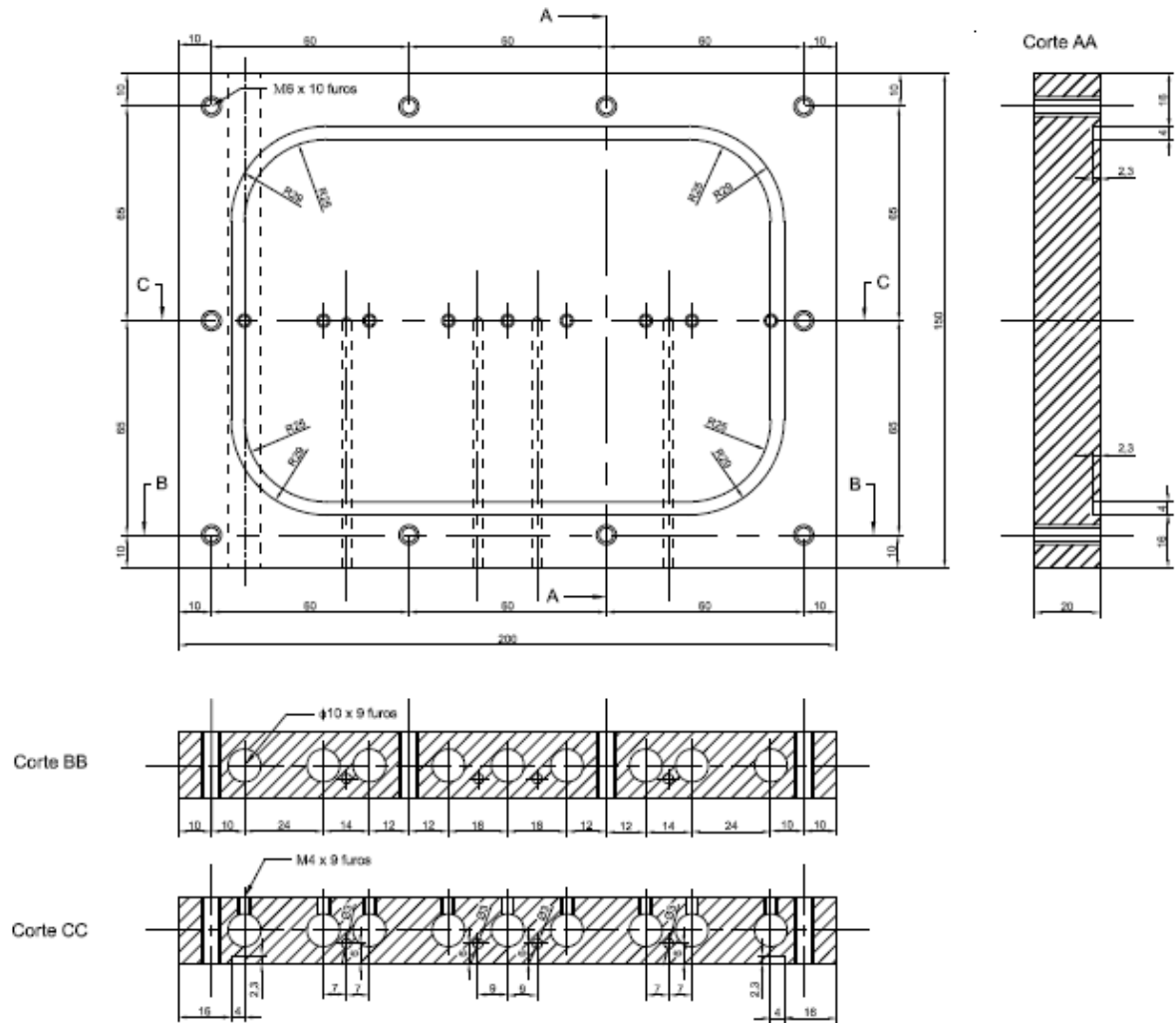
Tampa com canal de entrada/saída da resina



Placa da cavidade



Tampa



DETERMINAÇÃO DA POTÊNCIA MÍNIMA DE AQUECIMENTO

A determinação aproximada da potência mínima requerida (P) para o aquecimento do molde até à temperatura de 190 °C e o manter neste valor de temperatura, foi efetuada seguindo a metodologia de cálculo constante na documentação técnica das resistências de cartucho, disponibilizada no *website* da empresa RS Amidata [155]. Neste sentido, foi considerado um tempo de aquecimento do molde de 30 min.

Fórmulas de cálculo

$$P = (P_{aquec\ molde} + Perdas\ de\ potência) * 1,2$$

em que:

$$P_{aquec\ molde} [W] = \frac{massa\ molde\ [kg] \times calor\ específico\ [J/(kg.°C)] \times (T_f - T_i) [°C]}{t\ [s]}$$

$$Perdas\ de\ potência\ [W] = Perdas\ de\ potência /_{cm^2} \times área\ [cm^2]$$

Dados:

Material: Aço ($\rho = 7,86\ g.cm^{-3}$, $C_p\ médio = 510\ J/(Kg.°C)$)

Dimensões = $(2*15*20*2 + 15*20*0,4)\ cm^3$

Volume = $1320\ cm^3$

Massa = 10,4 kg

Área superfícies horizontais = $(2*15*4 + 2*20*4 + 0,4*15*2 + 0,4*20*2)\ cm^2 = 308\ cm^2$

Área superfícies verticais = $(20cm*15cm*2) = 600\ cm^2$

Potência de aquecimento:

$$P_{aquec\ molde} [W] = \frac{10,4 \times 510 \times (190 - 20)}{1800} \approx 501\ W$$

Perdas de potência:

A determinação das perdas de potência por unidade de área foi efetuada a partir da figura 18 do documento anteriormente referenciado [155]. Teve em consideração os seguintes fatores: (i) posição das superfícies do molde (vertical ou horizontal); (ii) inexistência de isolamento térmico e (iii) a pretensão de manter a temperatura do molde nos 190 °C. Os valores obtidos são:

Perdas pelas superfícies verticais = $300\ W/ft^2 = 0,323\ W/cm^2$

Perdas pelas superfícies Horizontais = $200 \text{ W/ft}^2 = 0,215 \text{ W/cm}^2$

$$\text{Perdas de potência} = 0,323 \times 600 + 0,215 \times 308 \approx 260 \text{ W}$$

Potência total:

$$P = (501 + 260) \times 1,2 \approx 913 \text{ W}$$

Tendo em vista a uniformização da temperatura no molde e as restrições referentes e à relação potência/dimensões das resistências de cartucho comercializadas optou-se por adquirir 9 resistências de cartucho de 300 W com dimensões $\phi 10 \times 150 \text{ mm}$. As nove resistências, dispostas em paralelo, encontram-se ligadas a um controlador do tipo PID para o controlo dos parâmetros do ciclo térmico de processamento por RTM.

ESTUDO TÉRMICO

Avaliação da evolução das temperaturas durante o aquecimento do molde

Partindo de uma análise fundamental, considere-se um elemento de volume do sólido estacionário em análise, de dimensões Δx , Δy e Δz , composto por um material de massa volúmica ρ , uniforme, com uma condutibilidade térmica k e cujo calor específico é c .

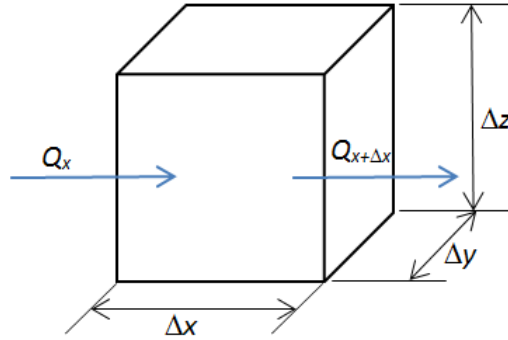


Figura 1: Balanço de energia.

Se se efetuar a este elemento um balanço de energia térmica durante um intervalo de tempo Δt , obter-se-á, para as três direções:

$$\Sigma(Q_i)_{\text{entram}} - \Sigma(Q_j)_{\text{saem}} = \Delta(\text{Energia})_{\text{elemento}} \quad \text{Equação 1}$$

ou seja,

$$(Q_x + Q_y + Q_z) - (Q_{x+\Delta x} + Q_{y+\Delta y} + Q_{z+\Delta z}) + E_g = \Delta U \quad \text{Equação 2}$$

em que E_g é a energia gerada no interior do volume elementar e U a respetiva energia interna molecular. Sendo o volume elementar igual a $(\Delta x \Delta y \Delta z)$, pode reescrever-se a equação 2 como:

$$(Q_x + Q_y + Q_z) - (Q_{x+\Delta x} + Q_{y+\Delta y} + Q_{z+\Delta z}) + e_g(\Delta x \Delta y \Delta z) = \rho c(\Delta x \Delta y \Delta z)(T_{t+\Delta t} - T_t) \quad \text{Equação 3}$$

Dividindo tudo por $(\Delta x \Delta y \Delta z)$ e rearranjando, fica:

$$\frac{Q_x - Q_{x+\Delta x}}{\Delta x \Delta y \Delta z} + \frac{Q_y - Q_{y+\Delta y}}{\Delta x \Delta y \Delta z} + \frac{Q_z - Q_{z+\Delta z}}{\Delta x \Delta y \Delta z} + e_g = \rho c(T_{t+\Delta t} - T_t) \quad \text{Equação 4}$$

o que é o mesmo que:

$$-\frac{\dot{Q}_{x+\Delta x} - \dot{Q}_x}{\Delta x} \frac{1}{\Delta y \Delta z} - \frac{\dot{Q}_{y+\Delta y} - \dot{Q}_y}{\Delta y} \frac{1}{\Delta x \Delta z} - \frac{\dot{Q}_{z+\Delta z} - \dot{Q}_z}{\Delta z} \frac{1}{\Delta x \Delta y} + \dot{e}_g = \frac{\rho c(T_{t+\Delta t} - T_t)}{\Delta t} \quad \text{Equação 5}$$

Uma vez que $\Delta x = \Delta y = \Delta z$, para $\Delta x \Delta y = \Delta x \Delta z = \dots = \Delta y \Delta z = A$, tomando limites, obter-se-á:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{A} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\dot{Q}_{x+\Delta x} - \dot{Q}_x}{\Delta x} \right) - \frac{1}{A} \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \left(\frac{\dot{Q}_{y+\Delta y} - \dot{Q}_y}{\Delta y} \right) - \frac{1}{A} \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{\dot{Q}_{z+\Delta z} - \dot{Q}_z}{\Delta z} \right) + \dot{e}_g \\ & = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\rho c(T_{t+\Delta t} - T_t)}{\Delta t} \end{aligned} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo a lei de *Fourier*, para condução de calor monodimensional,

$$\dot{Q} = -kA \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{Equação 7}$$

e a sua derivada:

$$\frac{\partial \dot{Q}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-kA \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{Equação 8}$$

a equação 6 pode reescrever-se como:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{e}_g = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Equação 9}$$

Para um material isotrópico,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{e}_g}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Equação 10}$$

em que α é a difusividade térmica do material. Para o caso monodimensional,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\dot{e}_g}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Equação 11}$$

Integrando, obter-se-á uma equação para a distribuição de temperaturas. Para o caso em análise (ver desenho do molde), esquematicamente ter-se-á:

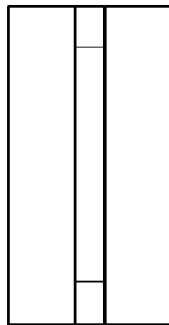


Figura 3: Esquema do molde.

Considerando um eixo de simetria e desprezando as extremidades,

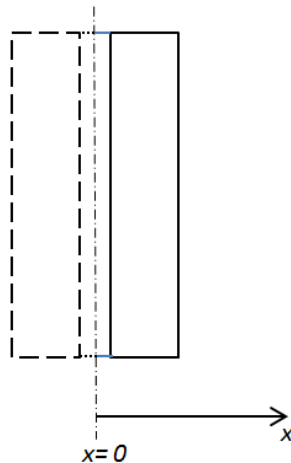


Figura 4: Esquema de metade do molde.

Considerando que, face à espessura da cavidade do molde e às propriedades do ar (que se encontra no interior do molde), a variação de temperatura ao longo da sua espessura pode ser ignorada,

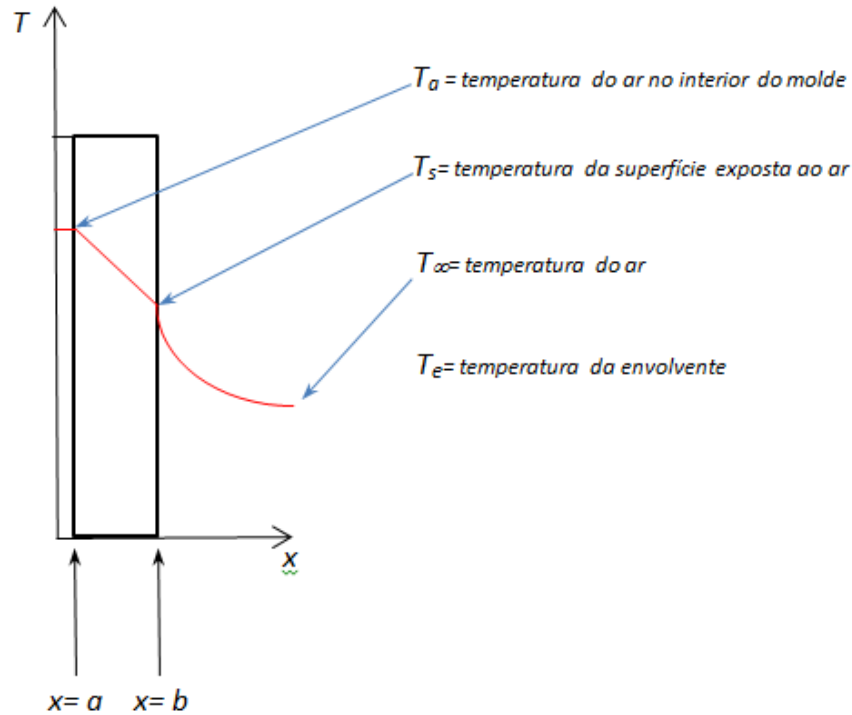


Figura 5: Representação da evolução de temperaturas.

O primeiro membro da equação 12 pode obter-se a partir do primeiro passo de integração da equação 11 ou, o que se fará em seguida, considerando que ao longo peça metálica o perfil de temperaturas é linear, a partir do estabelecimento duma condição fronteira de terceira espécie em $x= b$:

$$-k_m \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=b} = h_{cv}[T(x=b) - T_\infty] + h_{rd}[T(x=b) - T_e] \quad \text{Equação 12}$$

onde k_m é a condutibilidade térmica do metal, h_{cv} é o coeficiente de transferência de calor por convecção natural para o ar ambiente e h_{rd} o coeficiente de transferência de calor por radiação para a envolvente.

Considerando a energia por unidade de área da superfície de contacto metal/ar ambiente, um balanço em regime estacionário permitirá escrever:

$$\frac{\dot{W}_e}{A} - h_{cv}[T_s - T_\infty] - h_{rd}[T_s - T_e] = \frac{1}{A} \frac{\partial U_{sist}}{\partial t} \quad \text{Equação 13}$$

em que o primeiro termo do primeiro membro da igualdade acima, representa o trabalho elétrico utilizado pelas resistências de aquecimento do molde e em que o segundo membro inclui o conjunto dos subsistemas ar no seu interior e metal:

$$\partial U_{sist} = \partial(m\bar{c}\bar{T})_a + \partial(m\bar{c}\bar{T})_m \quad \text{Equação 14}$$

com os calores específicos médios para a média da evolução das temperaturas, sendo estas, respetivamente, as temperaturas do ar no interior do molde e do metal, definidas como se segue:

$$(\bar{T})_a = T_a \quad \text{Equação 15}$$

e, mantendo o pressuposto duma variação linear,

$$(\bar{T})_m = \frac{T_a + T_s}{2} \quad \text{Equação 16}$$

A equação 12 pode então ser reescrita:

$$k_m \frac{T_a - T_s}{b - a} = h_{cv}[T_s - T_\infty] - h_{rd}[T_s - T_e] \quad \text{Equação 17}$$

Considerando um coeficiente de transferência de calor combinado, h_c , por convecção e radiação, que admite como pressuposto uma temperatura do ar ambiente próxima da temperatura da envolvente física, ter-se-á:

$$k_m \frac{T_a - T_s}{L} = h_c(T_s - T_\infty) \quad \text{Equação 18}$$

em que a diferença $(b-a)$ foi substituída pela espessura L . Explicitando T_a :

$$T_a = T_s \left(1 + \frac{h_c L}{k_m}\right) - T_\infty \frac{h_c L}{k_m} \quad \text{Equação 19}$$

e reconhecendo o número (adimensional) de *Biot*, pode escrever-se:

$$T_a = T_s(1 + \text{Bi}_m) - T_\infty \text{Bi}_m \quad \text{Equação 20}$$

Resolvendo a **Equação** em ordem à temperatura da interface metal/ar ambiente:

$$T_s = \frac{T_a + T_\infty \text{Bi}_m}{1 + \text{Bi}_m} \quad \text{Equação 21}$$

Substituindo agora na equação 14 e tendo presente a equação 16,

$$\begin{aligned} \partial U_{sist} = & \partial\{m\bar{c}[T_s(1 + \text{Bi}_m) - T_\infty \text{Bi}_m]\}_r \\ & + \partial\left\{m\bar{c}\frac{1}{2}\left[T_s(1 + \text{Bi}_m) - T_\infty \text{Bi}_m + \frac{T_a + T_\infty \text{Bi}_m}{1 + \text{Bi}_m}\right]\right\}_m \end{aligned} \quad \text{Equação 22}$$

o que é o mesmo que

$$\partial U_{sist} = \partial\left\{\left[(m\bar{c})_a + \frac{(m\bar{c})_m}{2} \frac{2 + \text{Bi}_m}{1 + \text{Bi}_m}\right]T_a + \frac{(m\bar{c})_m}{2} \frac{\text{Bi}_m}{1 + \text{Bi}_m}T_\infty\right\} \quad \text{Equação 23}$$

Considerando que o quociente $\frac{2+Bi_m}{1+Bi_m}$ é aproximadamente igual à unidade e que, por outro lado, o quociente $\frac{Bi_m}{1+Bi_m}$ é muito menor que a unidade, pode reescrever-se a equação 13 , tomando diferenças finitas, como:

$$\frac{\dot{W}_e}{A} - h_c \left(\frac{T_a - T_\infty}{1 + Bi_m} \right) \Delta t = \left[(m\bar{c})_a + \frac{(m\bar{c})_m}{2} \frac{2 + Bi_m}{1 + Bi_m} \right] \Delta T_a \quad \text{Equação 24}$$

uma vez que o segundo termo do segundo membro da equação 23 será muito inferior ao primeiro e em que o fator ΔT_a representa a variação de temperatura do ar no interior do molde em função do tempo; por seu lado, para manter a equação de conservação de energia com base nos fluxos de calor, *i.e.*, energia por unidade de tempo e por unidade de superfície, a variável m passa a representar a massa por unidade de área de transferência de calor.

Explicitando então a equação 24 em ordem a ΔT_a , vem

$$\Delta T_a = \frac{\frac{\dot{W}_e}{A} - h_c \left(\frac{T_a - T_\infty}{1 + Bi_m} \right) \Delta t}{\left[(m\bar{c})_a + \frac{(m\bar{c})_m}{2} \frac{2 + Bi_m}{1 + Bi_m} \right]} \quad \text{Equação 25}$$

Voltando agora à equação 18, o coeficiente de transferência de calor combinado, h_c , por convecção e radiação, é igual a:

$$h_c = h_{cv} + h_{rd} = c' Re^m Pr^n \frac{k}{L} + \varepsilon_s \sigma (T_s^2 + T_e^2) (T_s + T_e) \quad \text{Equação 26}$$

onde c' , m e n são parâmetros obtidos na literatura para correlações semi-empíricas, Re é o número de *Reynolds*, Pr o número de *Prandtl*, ε_s é a emissividade da superfície exterior e σ a constante de *Stefan-Boltzmann*.

A **Equação 2** poderá então reescrever-se como

$$\Delta T_{a_{i+1}} = \frac{\frac{\dot{W}_e}{A} - \left[c' Re^m Pr^n \frac{k}{L} + \varepsilon_s \sigma (T_s^2 + T_e^2) (T_s + T_e) \right] \left(\frac{T_{a_i} - T_\infty}{1 + Bi_m} \right) \Delta t}{\left[(e\rho\bar{c})_a + \frac{(e\rho\bar{c})_m}{2} \frac{2 + Bi_m}{1 + Bi_m} \right]} \quad \text{Equação 27}$$

após substituição da massa por unidade de superfície pelo produto entre a massa volúmica, ρ , e o volume, reconhecendo aqui que o quociente resultante entre o volume e a área de transferência de calor é a espessura da cavidade do molde preenchida com ar e do metal, e_a e e_m , respetivamente.

Resolvendo para intervalos de tempo de um segundo por iteração, considerando as propriedades do ar (no interior do molde) à temperatura média de 110 °C e um valor de potência correspondente a 70% do máximo disponível, obter-se-á a evolução de temperaturas

representada na figura seguinte (curvas a vermelho e azul para o molde e o ar, respetivamente).

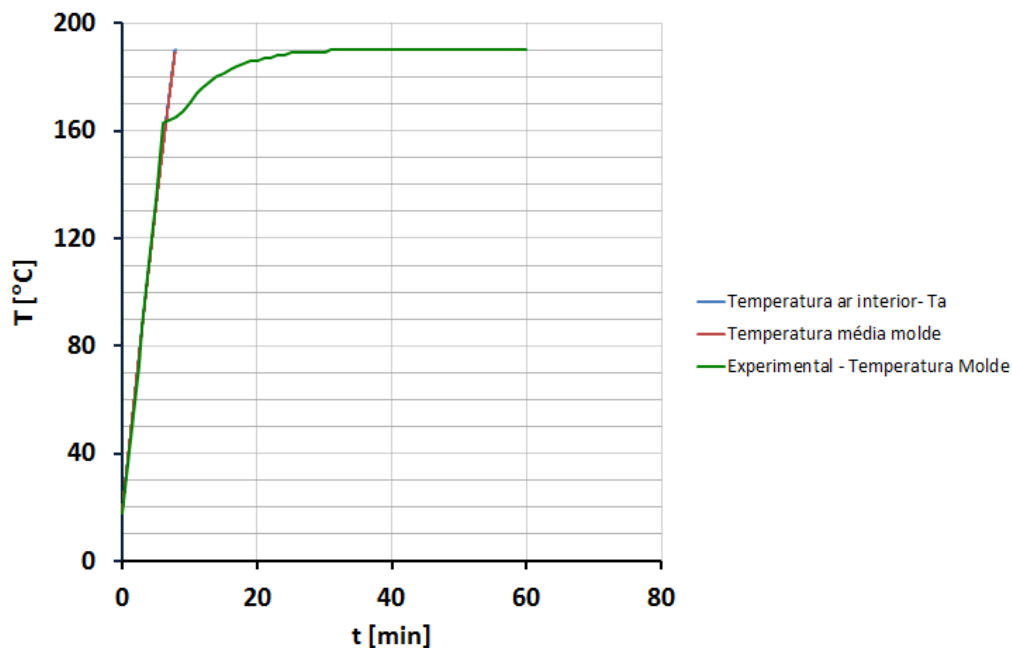


Figura 6: Resultados obtidos para a variação da temperatura média do molde e do ar no interior com o tempo (em minutos).

A análise do gráfico permite concluir que, durante o aquecimento do molde, a evolução da temperatura média do molde e do ar no seu interior é linear, pelo menos no intervalo de tempo utilizado. Observa-se ainda a quase sobreposição das duas curvas, facto que ressalta o carácter global da resposta do sistema conjunto ar/molde. Nesta figura é igualmente apresentada a evolução da temperatura do molde, medida por intermédio de uma sonda do tipo Pt100, em um dos ensaios realizados para produção de placas por RTM (curva a verde). Esta última curva incluiu, para além dos resultados referentes à fase de aquecimento do molde, os respeitantes à fase de injeção da resina (que ocorre quando o molde já se encontra estabilizado nos 190 °C) e à fase subsequente de manutenção da temperatura de 190 °C durante 30 min. A análise comparativa dos resultados permite concluir que, na fase de aquecimento, os resultados da simulação são validados pelos resultados experimentais no intervalo de temperatura em que o controlador PID do molde ainda não se encontra em “atuação” (correspondente à zona linear da curva experimental).

Os valores das propriedades utilizados nesta simulação foram:

$T_{inicial} =$	18 °C	$\rho_M =$	7860 kg/m ³
$T_{amb} =$	18 °C	$c_{ar} =$	1010 J/kgK
$W' =$	950 W	$c_M =$	510 J/kgK
$L =$	0,2 m	$T_{amb} =$	291 K
$H =$	0,15 m	$q'_{ger} =$	31667 W/m ²
$e_{ar} =$	0,004 m	$A =$	0,03 m ²
$e_M =$	0,020 m	$e_{ar} =$	0,002 m
$\varepsilon_M =$	0,9	$e_M =$	0,02 m
$C_{h_CN} =$	3 W/m ² K ^{4/3}	$(epc)_{ar} =$	1,86244 J/m ² K
$k_M =$	50 W/mK	$(epc)_M =$	80172 J/m ² K
$\rho_{ar} =$	0,922 kg/m ³		

E os resultados, apresentados de forma resumida em intervalos de tempo de 30 s, são:

t		T _a	T _s	T _m	h _c	Bi	(ΔT) _R
[min]	[s]	[°C]	[°C]	[°C]	[W/m ² K]		[°C]
0,00	0,00	18,00	18,00	18,00	5,03	0,00	0,40
0,50	30,00	29,85	29,79	29,82	12,50	0,00	0,39
1,00	60,00	41,64	41,50	41,57	14,95	0,01	0,39
1,50	90,00	53,35	53,12	53,23	16,91	0,01	0,39
2,00	120,00	64,97	64,62	64,80	18,67	0,01	0,39
2,50	150,00	76,48	76,01	76,25	20,31	0,01	0,38
3,00	180,00	87,88	87,28	87,58	21,89	0,01	0,38
3,50	210,00	99,15	98,40	98,77	23,44	0,01	0,37
4,00	240,00	110,27	109,36	109,82	24,96	0,01	0,37
4,30	258,00	116,88	115,87	116,37	25,87	0,01	0,37
4,50	270,00	121,25	120,17	120,71	26,48	0,01	0,36
5,00	300,00	132,06	130,80	131,43	28,00	0,01	0,36
5,50	330,00	142,71	141,25	141,98	29,52	0,01	0,35
6,00	360,00	153,17	151,51	152,34	31,04	0,01	0,35
6,30	378,00	159,35	157,57	158,46	31,96	0,01	0,34
6,32	379,00	159,69	157,90	158,80	32,01	0,01	0,34
6,33	380,00	160,03	158,24	159,13	32,06	0,01	0,34
6,35	381,00	160,37	158,57	159,47	32,11	0,01	0,34
6,37	382,00	160,71	158,90	159,81	32,16	0,01	0,34
6,38	383,00	161,06	159,24	160,15	32,21	0,01	0,34
6,40	384,00	161,40	159,57	160,48	32,26	0,01	0,34
6,42	385,00	161,74	159,90	160,82	32,31	0,01	0,34
6,43	386,00	162,08	160,24	161,16	32,36	0,01	0,34
6,45	387,00	162,42	160,57	161,49	32,42	0,01	0,34
6,47	388,00	162,75	160,90	161,83	32,47	0,01	0,34
6,48	389,00	163,09	161,23	162,16	32,52	0,01	0,34
6,50	390,00	163,43	161,57	162,50	32,57	0,01	0,34
7,00	420,00	173,50	171,41	172,45	34,10	0,01	0,33
7,50	450,00	183,35	181,03	182,19	35,64	0,01	0,32
8,00	480,00	192,99	190,43	191,71	37,18	0,01	0,32

Na figura 7 apresentam-se igualmente os resultados da simulação do tempo de aquecimento do sistema conjunto molde/resina, supondo que a resina se encontrava no interior daquele desde o início do processo de aquecimento. A sua análise permite observar a quase sobreposição das quatro curvas provenientes das simulações, o que ressalta o carácter global da resposta destes sistemas combinados.

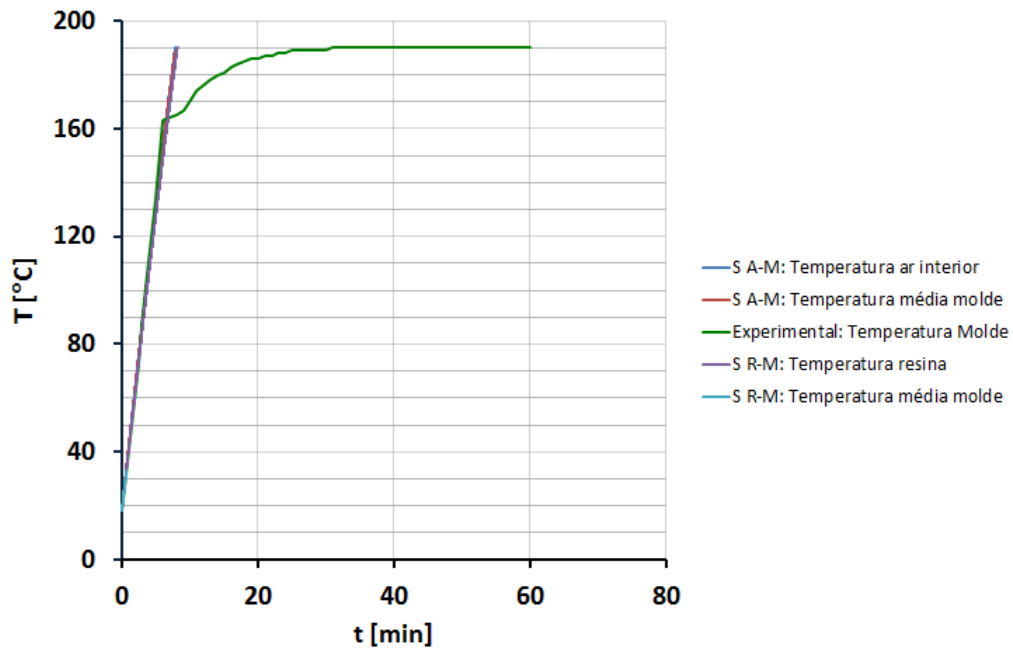
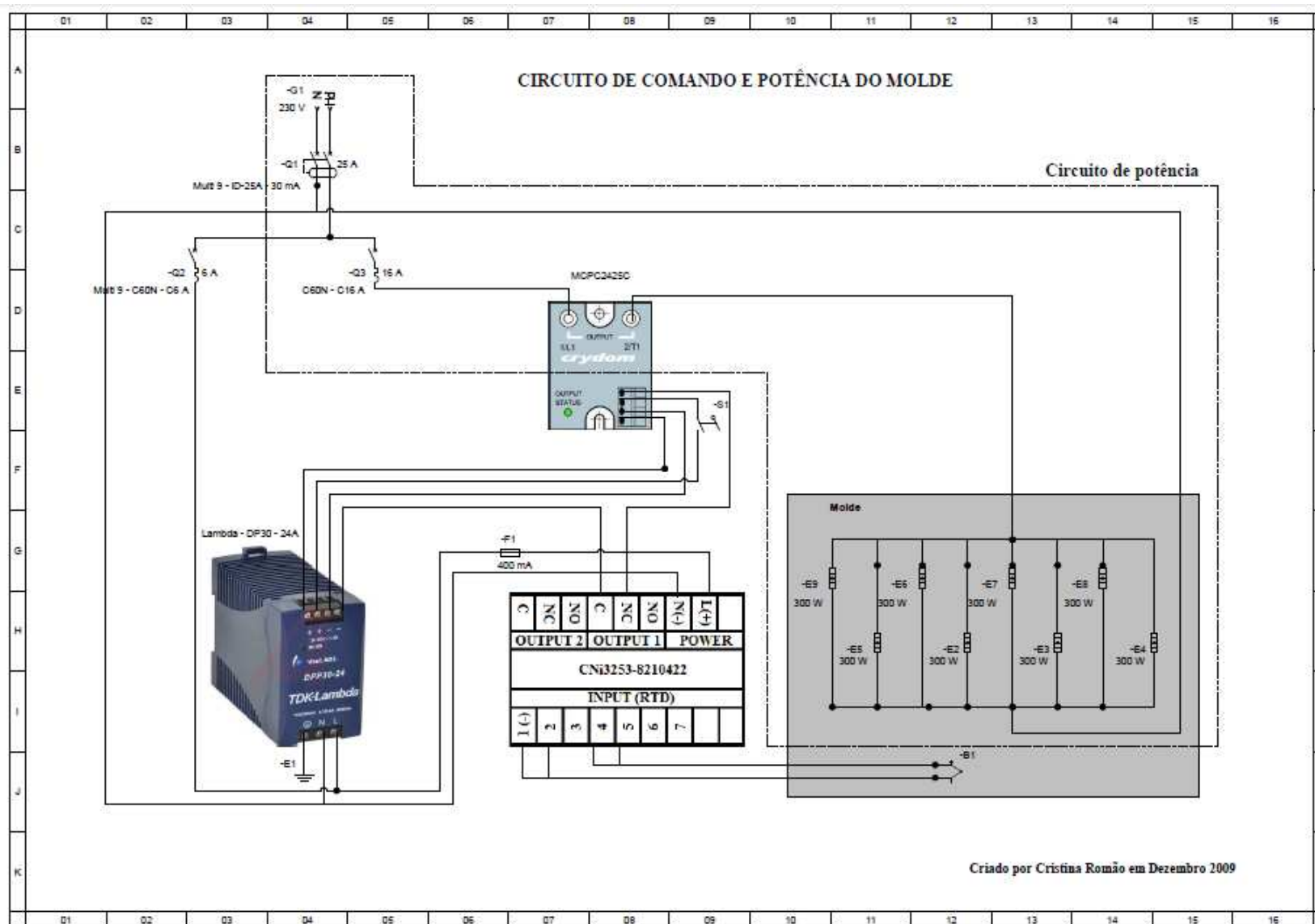
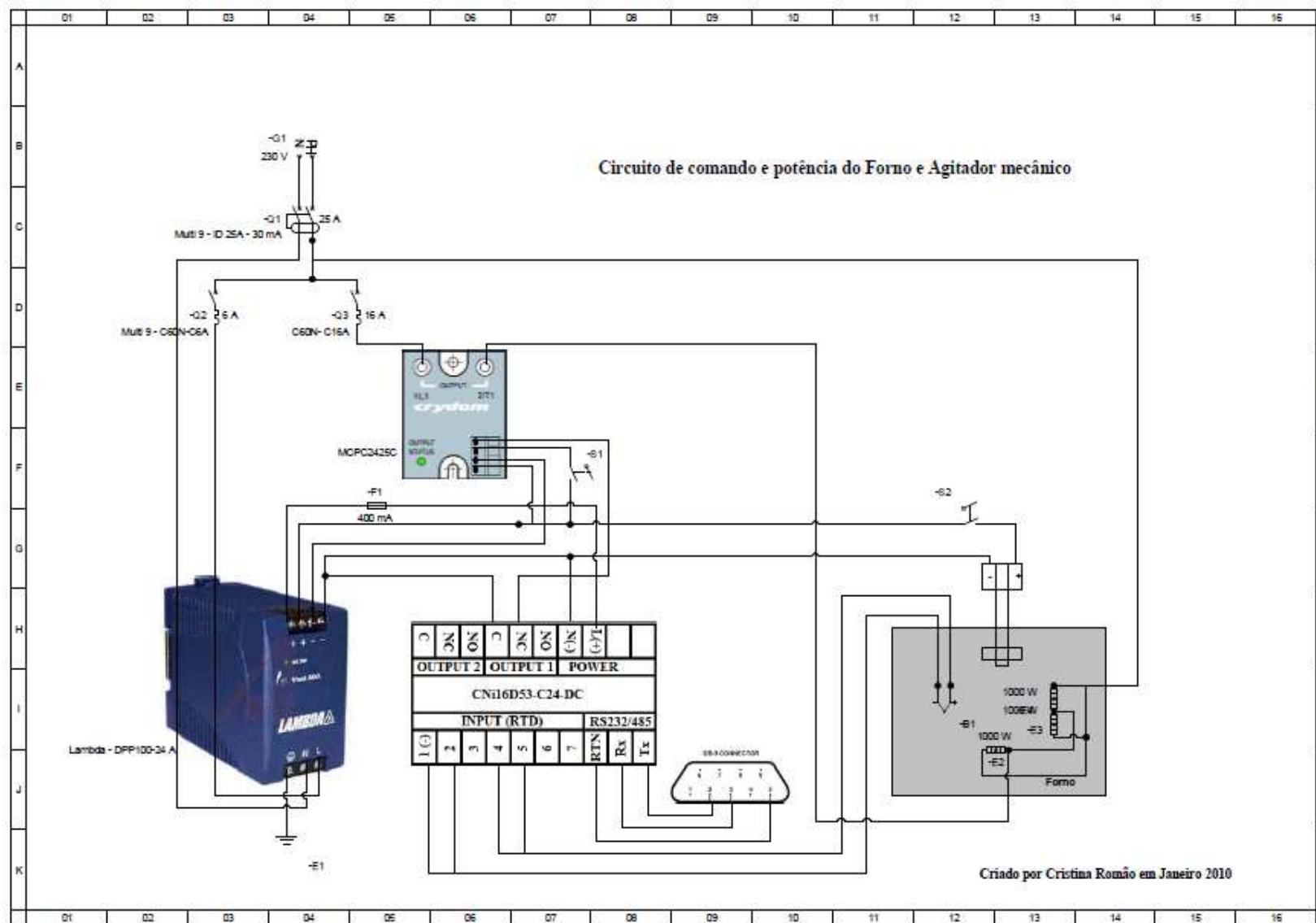


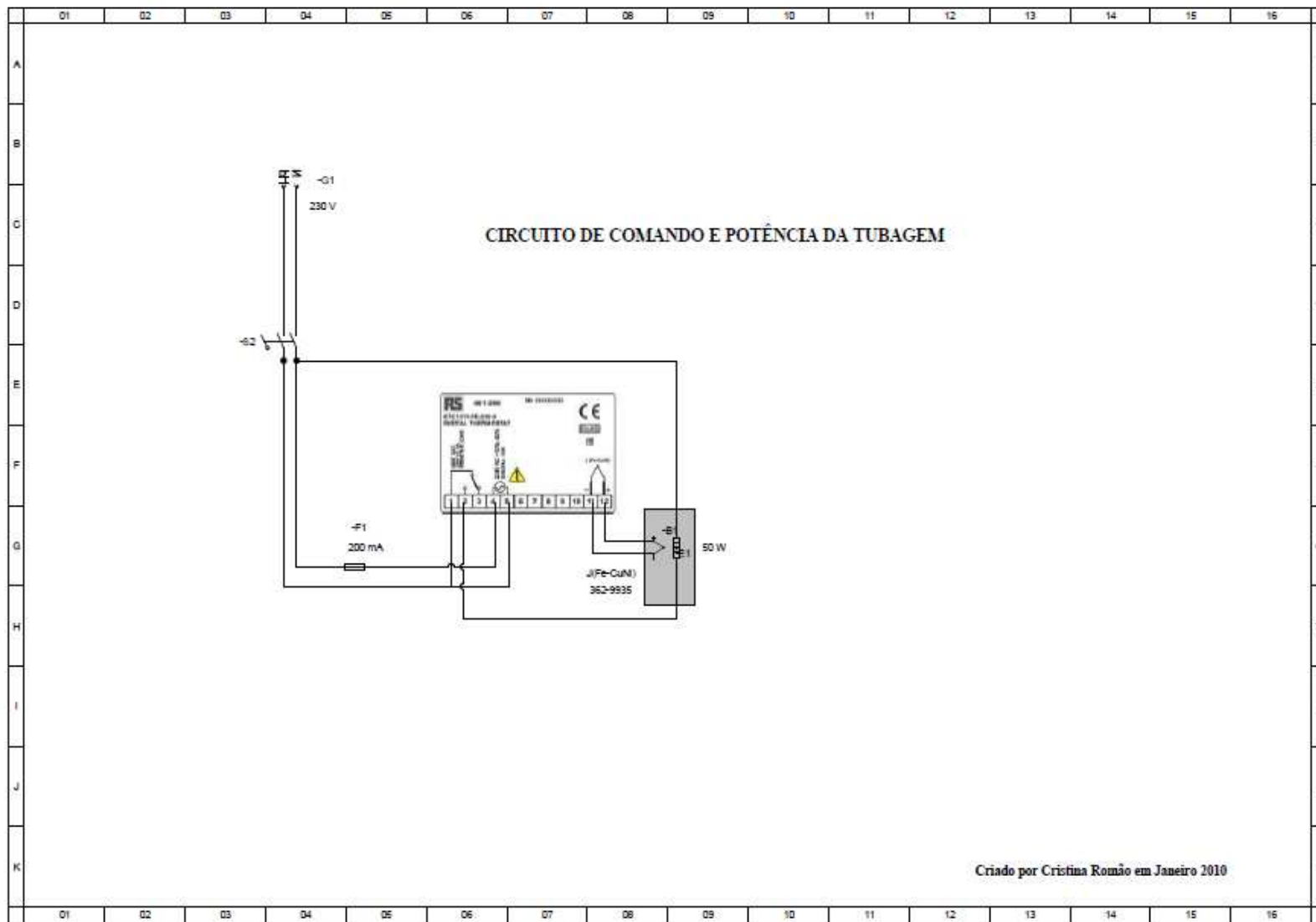
Figura 7: Comparação dos resultados experimentais com os provenientes da simulação para os sistemas ar/molde (S A-M) e resina/molde (S R-M).

ANEXO II

CIRCUITOS ELÉTRICOS DE COMANDO E POTÊNCIA







ANEXO III

CALIBRAÇÃO: MANÓMETRO DE PRESSÃO WIKA CL 2.5 0-1 BAR

Introdução

A calibração de um determinado instrumento, sonda ou sensor de medida consiste na comparação da leitura ou do sinal de saída desse aparelho com os valores obtidos com um instrumento de precisão conhecida quando a mesma solicitação (a quantidade que se quer medir) é feita a ambos os instrumentos, de preferência no mesmo instante ou durante um mesmo intervalo de tempo simultâneo. Este procedimento é realizado sobre uma gama de valores de entrada que deve cobrir a gama de utilização do aparelho a calibrar, assegurando que a precisão de medição é conhecida sobre essa gama e garantindo que as condições envolventes (ou ambientais) são as mesmas que as que existirão durante a sua utilização. Caso essas condições homólogas não sejam garantidas, haverá que proceder a correções para que os valores lidos mantenham a precisão esperada.

Medição de pressão

Existem vários tipos de sensores para medir pressões: sensores de diafragma, capacitivos, de fibra ótica, de fole ou tubo de *Bourdon*. Todos eles têm em comum o facto de providenciarem uma indicação do valor de pressão através dum mecanismo que converte uma deformação de uma interface num sinal elétrico, foto-elétrico ou, diretamente, num mostrador analógico. Existe ainda uma outra classe de instrumentos, aquela em que os instrumentos são passivos e em que a indicação da pressão é obtida por observação visual. Um exemplo deste tipo de aparelho é o manómetro de tubo em 'U', que pode ser utilizado para medir pressões diferenciais ou para medir pressões relativas.

Dado que na calibração efetuada foram utilizados dois tipos de aparelhos, manómetros de *Bourdon* e de coluna em U, apresenta-se na figura 1 uma ilustração dos dois dispositivos.

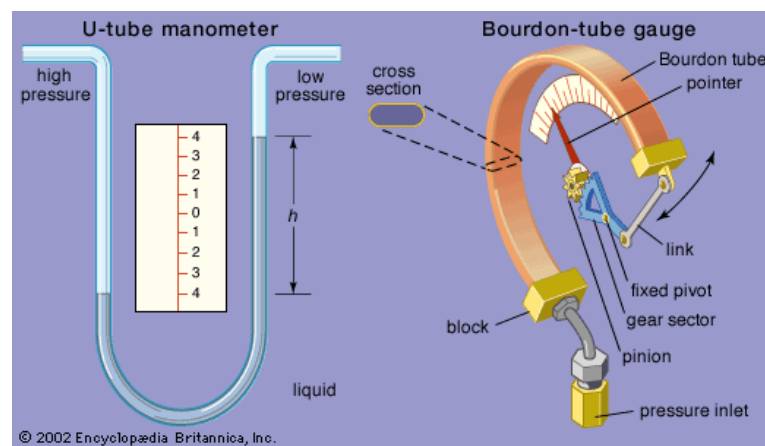


Figura 1: Manómetro de tubo em 'U' e manómetro de (tubo de) Bourdon [176].

No caso do manómetro de tubo em 'U', o sistema cuja pressão se pretende medir é colocado em contacto com um dos ramos do aparelho, deixando-se o outro em contacto com a atmosfera. Quando não há escoamento, e o sistema se encontra à pressão atmosférica, a substância contida nos tubos estará sujeita à mesma pressão nos seus dois ramos (de igual diâmetro) e, como tal, estarão em equilíbrio, isto é, ao mesmo nível (e o valor de ' h ' da figura 1 é igual a zero). Quando é aplicada uma pressão superior à pressão atmosférica no ramo do lado esquerdo da figura, a maior força por unidade de superfície que isso significa faz com que se dê um deslocamento descendente do líquido no seu interior, o que, sendo o fluido incompressível, faz com que se registre um movimento ascendente da mesma amplitude no ramo do lado direito. A diferença entre os dois níveis, ' h ' na figura (ou Δh , para ser mais criterioso formalmente), representará o valor da pressão relativa (ou manométrica) no interior da conduta em estudo. Se se aplicar uma pressão desconhecida do lado esquerdo e o lado direito estiver em contacto com a atmosfera, a leitura obtida será a pressão manométrica. Se o lado direito estiver selado e em vazio, a leitura obtida será a pressão absoluta.

Por outro lado, o manómetro de tubo de *Bourdon*, ou simplesmente 'manómetro de *Bourdon*', é constituído por uma 'lira', *i.e.*, uma peça com a forma da letra grega W maiúscula. Foi a essa peça que se deu o nome de 'tubo de *Bourdon*', um elemento que se vai deformar no domínio elástico (desejavelmente). Tem uma secção oval, está fixado numa das extremidades e livre na outra. Quando é aplicada uma pressão no seu interior, a secção transversal oval tem tendência a tornar-se circular verificando-se, em consequência, o deslocamento da extremidade livre do tubo. Este deslocamento é amplificado por um simples sistema de engrenagens (figura 1) sendo medido por alguma forma de transdutor (de novo, no caso da figura 1) por simples justaposição numa escala, podendo ser utilizados potenciómetros ou LVDTs- *linear variable differential transformer*; sensores capacitivos e óticos também são utilizados). O manómetro WIKA a ser calibrado é um manómetro e *Bourdon* com medição por simples justaposição numa escala.

Obtenção do valor da pressão atmosférica

Para obtenção do valor da pressão atmosférica foi utilizado um barómetro de *Torricelli* (ver figura 2).

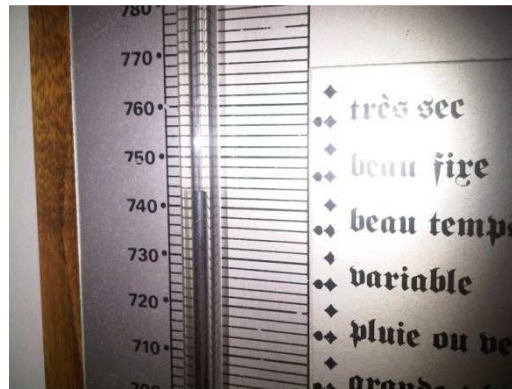


Figura 2: Barómetro de Torricelli.

O barómetro foi colocado no laboratório onde decorreram as medições, deixando decorrer cerca de duas horas antes de se realizarem as medições de pressão atmosférica.

Montagem e procedimentos experimentais

Com vista a proceder às medições que conduzissem à calibração do manómetro WIKA cl 2.5 0-1 bar, foi montada a seguinte instalação, tirando partido da existência em laboratório (Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da Escola Superior de tecnologia de Viseu) duma outra instalação destinada a alimentar dois leitos fluidizados. A montagem seguiu a disposição descrita por Yadav *et al.* (2010) [177] (ver figura 3), com a diferença de não ter sido utilizado um dispositivo fundamental de referência, como é o caso do *Dead Weight Tester* representado (item (c)). Uma outra particularidade digna de referência, pelas implicações que teve no processo de calibração, foi o facto de se dispor de uma linha de ar comprimido alimentada por um grupo de dois compressores de uso geral, controlados por um dispositivo de leitura de pressão máxima e mínimo, ao invés do representado na figura 3, uma botija de gás comprimido.

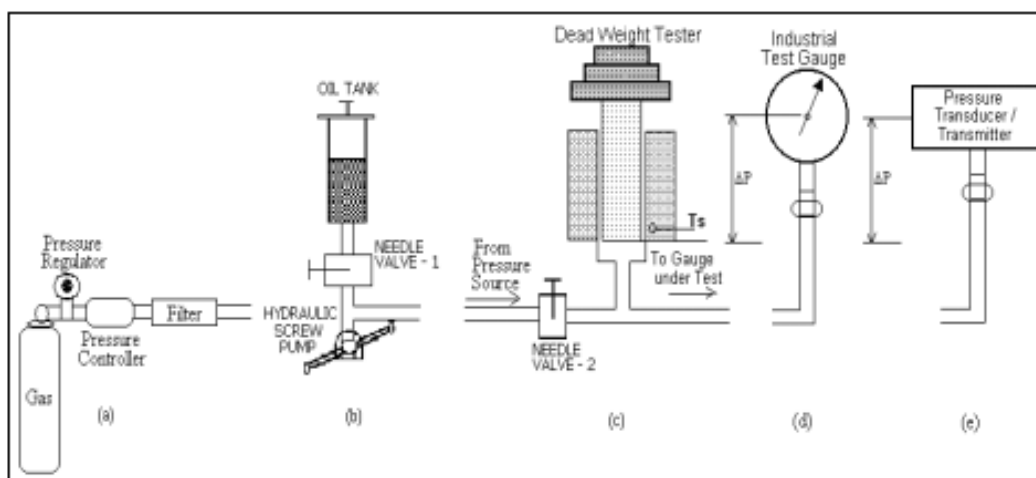


Figura 3: Montagem experimental obtida de Measurement Science Review [177].

Em seguida mostra-se, na aspeto geral da instalação utilizada.



Figura 4: Fotografia da instalação, onde se vêem o manómetro a calibrar, o manómetro de colunas em 'U' e o conjunto de leitos fluidizados.

A instalação de leitos fluidizados, em que apenas um foi colocado em funcionamento, foi utilizada como forma de atenuar as perturbações provocadas pela intermitência do sistema de controlo do funcionamento do grupo de compressores, que tinha um carácter aleatório (dependente da hora do dia e das solicitações que os diferentes pontos de consumo impunham). Na figura seguinte apresenta-se um esquema da referida instalação.

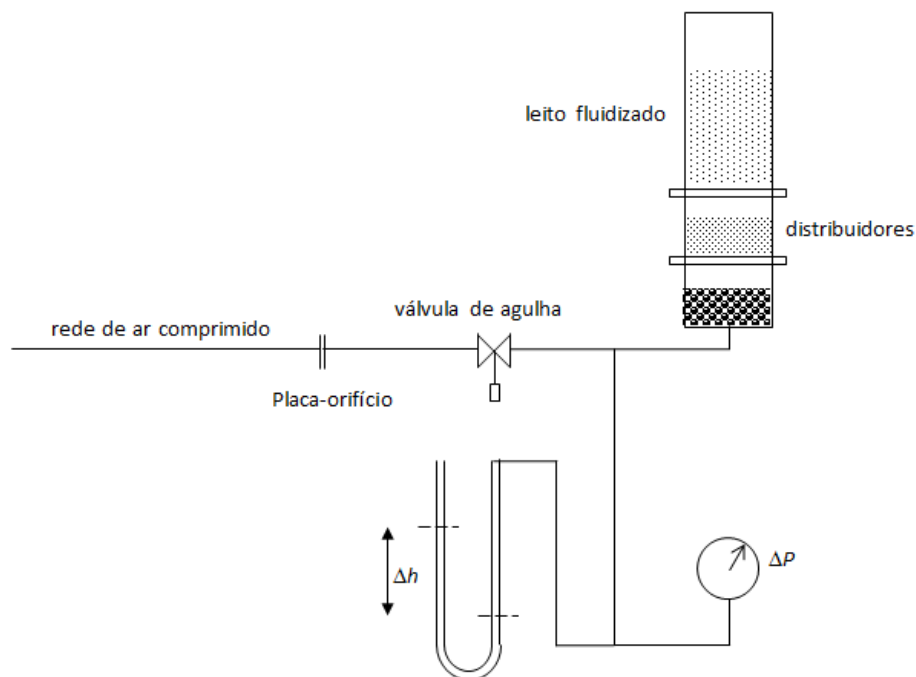


Figura 5: Representação esquemática da instalação experimental utilizada na calibração.

A alimentação de ar comprimido proveniente da rede existente foi ligada através de uma válvula de corte rápido, colocada no início da conduta (não representada). Para cada posição do conjunto manómetro de *Bourdon*/manómetro de tubos em 'U', regulou-se a pressão estática por meio da introdução de duas perdas de carga, a do leito (a funcionar em regime de leito fixo) e, a montante, a introduzida por meio da regulação da válvula de agulha. Optou-se como processo de leitura por um sistema de fotografia de duas imagens: a do conjunto manómetro de *Bourdon* e ramo superior do manómetro de tubos em 'U', por um lado, e a do ramo inferior, por outro. O registo dos instantes em que as fotografias eram adquiridas decidia sobre a sua utilização. Apresentam-se nas figuras 6, 7 e 8 exemplos das imagens adquiridas.



Figura 6: Fotografia do conjunto ramo superior/manómetro de Bourdon.



Figura 7: Exemplo de imagens adquiridas para obtenção dos valores das leituras.



Figura 8: Exemplo de ampliação de imagem para obtenção dum valor de leitura.

Assim, dada a resolução de 5 Mb dos aparelhos utilizados, e a resolução com que as imagens eram adquiridas, as fotografias permitiram a amplificação da imagem (de que é exemplo a figura 8) para efeitos de leitura de valores por justaposição no papel milimétrico.

O mesmo aconteceu com as leituras realizadas no manómetro de *Bourdon* (ver figura 9).



Figura 9: Exemplo de ampliação da zona da imagem correspondente ao manómetro de Bourdon.

Quando os valores de pressão eram suficientemente baixos que permitissem a aquisição dos dois ramos, em simultâneo, processavam-se as imagens segundo o padrão obtido na fotografia da figura 10.



Figura 10: Leituras simples em simultâneo (fotos do manómetro de Bourdon e fotos do manómetro de coluna de mercúrio).

Resultados

Com os valores adquiridos experimentalmente, foi possível correlacionar as leituras realizadas no manómetro de tubo de *Bourdon* (“manómetro WIKAI”), com a referência para calibração que constituiu o manómetro de mercúrio (“manómetro Hg”). Esses resultados são apresentados em seguida na figura 11.

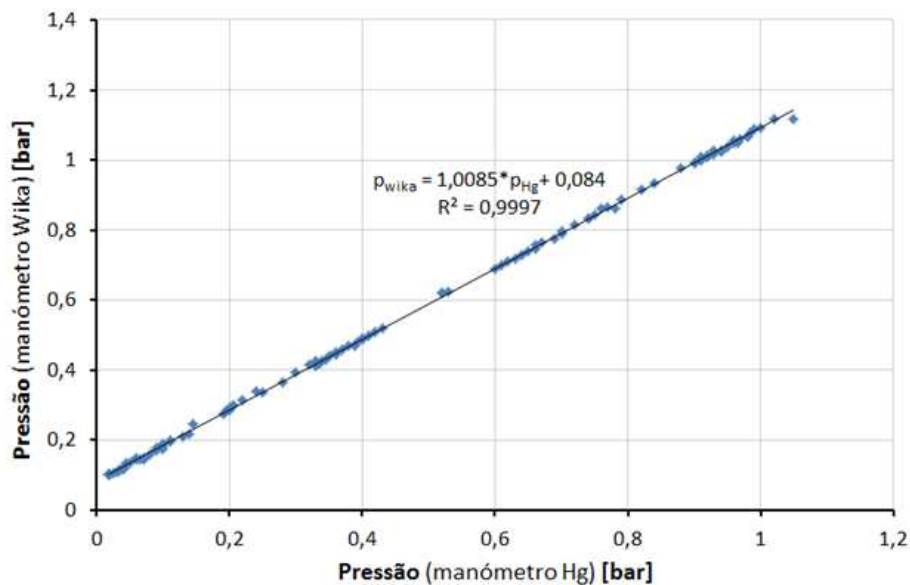


Figura 11: Representação gráfica dos resultados experimentais obtidos.

A correlação obtida, com um coeficiente de 0,9997 para um ajuste linear, o que dispensou a avaliação de outras alternativas, foi a seguinte:

$$P_{WIKAI} = 1,0085 P_{MAN U} + 0,084 \text{ (bar)}$$